



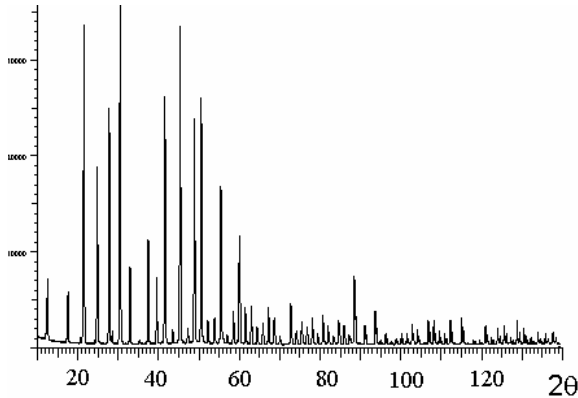
## I- GENERALITES :

La matière existe sous forme de trois états : solide, liquide et gazeux. Les solides se présentent sous deux catégories : amorphes et cristallisés.

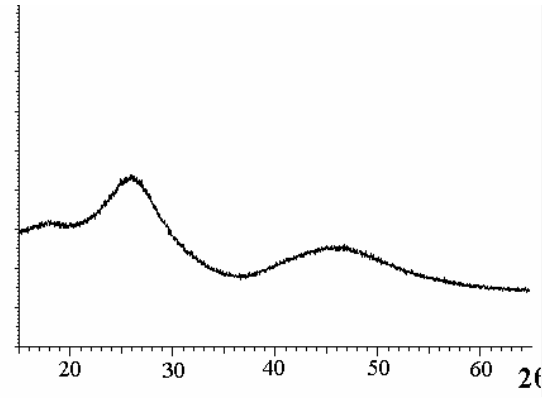
**1°/ Solide amorphe** : (verre, plastique) : caractérisé par des propriétés physiques et chimiques identiques dans toutes les directions. On dit qu'il est isotrope. Le solide amorphe ne présente pas de forme géométrique particulière. Les espèces sont réparties de façon désordonnée

**2°/ Solide cristallin** : caractérisé par des faces planes. Il est très symétrique et très ordonné. Les propriétés physiques et chimiques varient avec la direction. On dit qu'il est anisotrope.

Le solide amorphe est caractérisé par un spectre RX continu et une large température de fusion. Par contre, le solide cristallin est caractérisé par un spectre RX sous forme de raies (pics) et une température de fusion très franche.



Spectre de diffraction d'un composé cristallisé  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$



Spectre de diffraction d'un verre fluoré ZBLAN

On peut remarquer l'absence de raies discrètes de diffraction sur le spectre du verre (en fait les larges bosses visibles sont créées par des distributions de raies liées au désordre dans le solide).

Cette dernière situation est évidemment très différente de celle rencontrées dans un solide périodique comme  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$  dont le spectre de diffraction est particulièrement fourni en raies discrètes et fines.

Pour décrire la structure cristalline d'une substance il faut avoir quelques notions de la cristallographie géométrique.

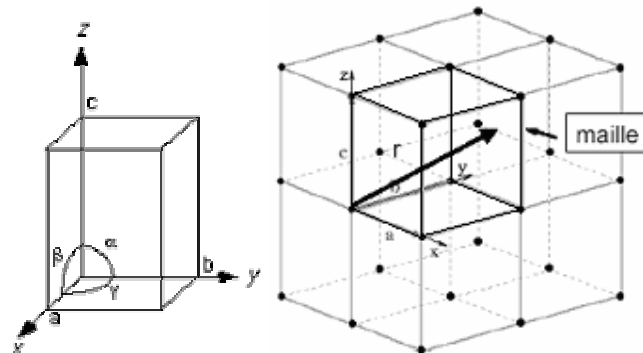
## II- Notion de cristallographie :

Un solide cristallin est constitué par un grand nombre de particules (ions, atomes, molécules) situées en des points précis de l'espace.

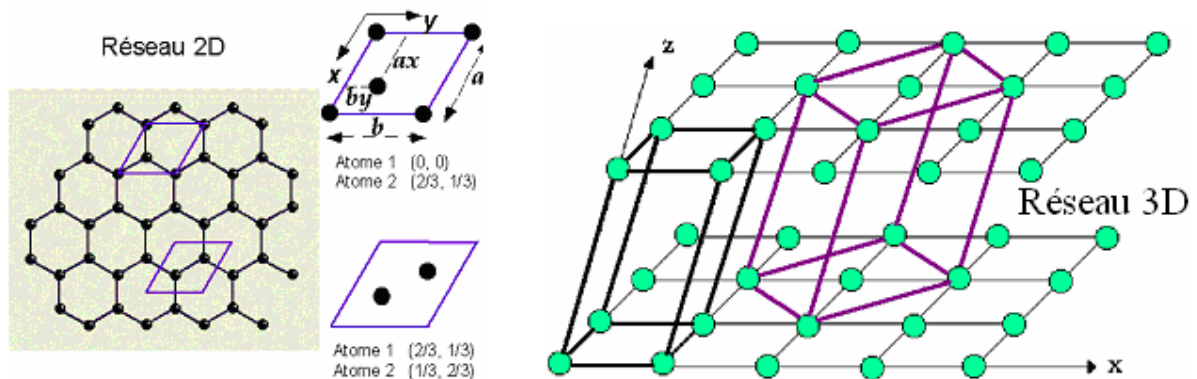
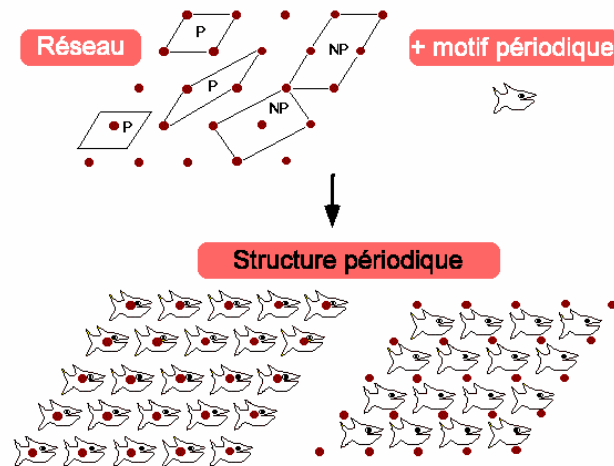
**1°/ Réseau** : c'est l'ensemble de points (appelés noeuds) répartis d'une façon périodique (ordonnée) suivant 1, 2 ou 3 directions de l'espace. Les points du réseau (noeuds) se déduisent les uns des autres par une translation du vecteur  $\vec{u} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$ . Un réseau est théoriquement indéfini, ainsi pour le décrire on choisit une unité structurale qui le reproduit par translation.

**2°/ La maille** : On appelle maille la structure géométrique la plus simple qui par translation dans les directions de l'espace permet de générer le réseau dans son ensemble. Chaque maille fait donc appel à 6 paramètres :

trois longueurs :  $a$ ,  $b$  et  $c$   
et trois angles :  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$



3°/ **Motif** : est l'ensemble des particules (atomes, ions, molécules) contenues dans la maille.

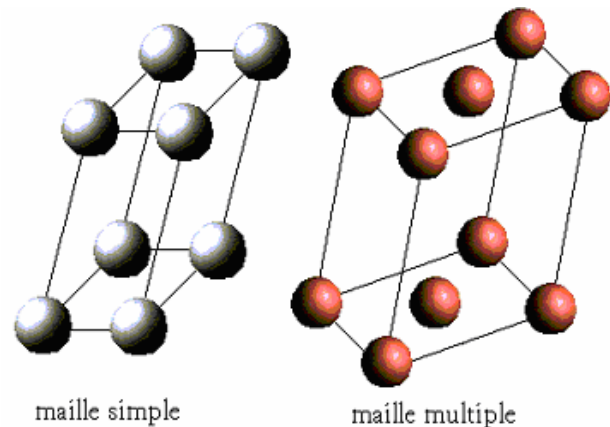


4°/ **Multiplicité** d'une maille est le nombre de motifs par maille.

Une maille primitive (élémentaire, simple) a donc une multiplicité égale à 1.

Considérons une maille primitive Mo construite sur les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ . Soit M une maille quelconque construite sur les vecteurs  $\vec{V}_1(n_1, m_1, p_1)$ ;  $\vec{V}_2(n_2, m_2, p_2)$  et  $\vec{V}_3(n_3, m_3, p_3)$ .

Le volume V de la maille M est:



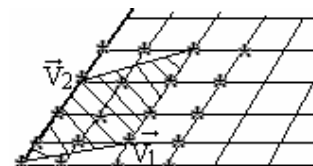
$$V = (\vec{V}_1 \wedge \vec{V}_2) \cdot \vec{V}_3 = \begin{vmatrix} n_1 & m_1 & p_1 \\ n_2 & m_2 & p_2 \\ n_3 & m_3 & p_3 \end{vmatrix} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

On montre que V est aussi la multiplicité de la maille M.

Pour connaître la multiplicité d'une maille il suffit de calculer son volume par rapport à celui de la maille primitive.

Exemple:  $\vec{V}_1 = 2\vec{a} + \vec{b}$        $\vec{V}_2 = 3\vec{b}$

multiplicité =  $\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{vmatrix} = 6$     ou     $4.1/4 + 4/2 + 3.1 = 6 \Rightarrow$  maille multiple



Deux façons pour regrouper les nœuds : selon des droites (rangées) ou selon des plans (plans réticulaires).

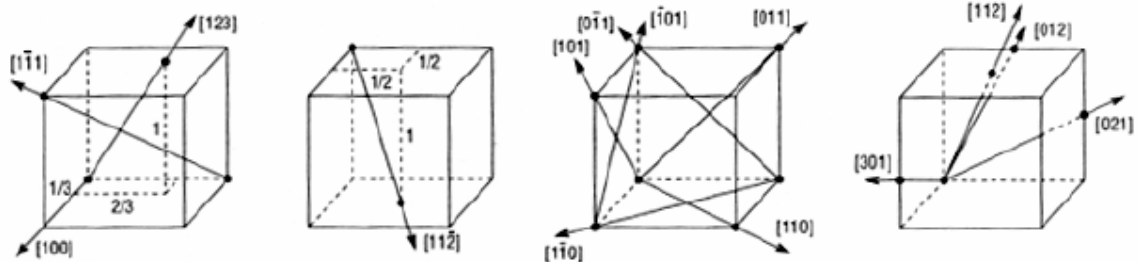
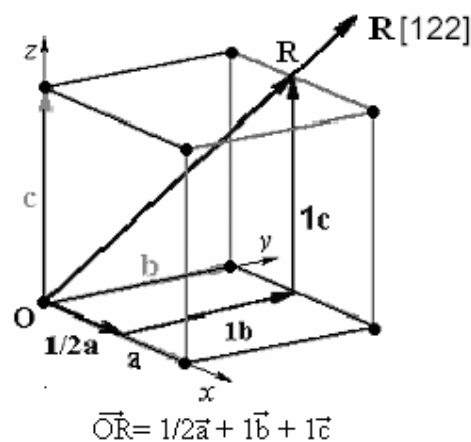
### 5°/ Rangée :

C'est toute droite qui contient au moins deux nœuds jusqu'à l'infinie, notée  $[u,v,w]$ .  $u, v, w$  sont les coordonnées du nœud dans un repère  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ . Elles sont des entiers et premiers entre eux.

$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  : est un vecteur.

Pour chaque rangée  $[u,v,w]$ , il y a une infinité de droites // et équidistantes à cette rangée : toutes ces droites appartiennent à la famille  $[u,v,w]$ .

\* le signe négatif est placé au-dessus de la coordonnée correspondante  $[1, \bar{1}, 0]$ .



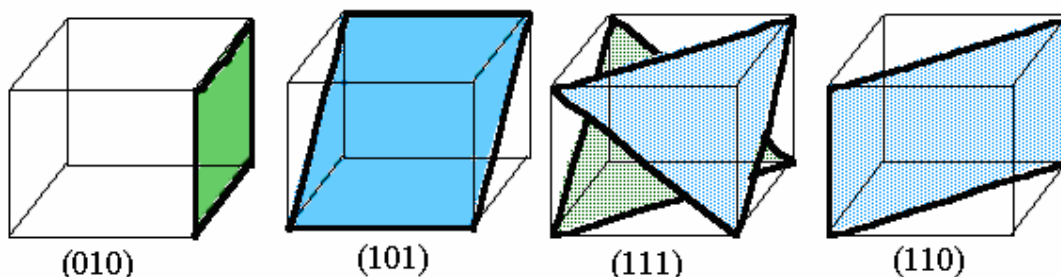
### 6°/ Plan réticulaire :

C'est un plan qui contient au moins 3 nœuds non alignés. C'est le plan le plus proche de l'origine qui coupe les axes ( $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ) respectivement en  $a/h, b/h$  et  $c/l$ .  $h, k, l$  sont appelés les indices de MILLER.

Le plan réticulaire est noté  $(hkl)$ . Le plan  $(321)$  coupe les axes en  $OA=a/3, OB=b/2, OC=c/1$ . Si l'un des indices de Miller est nul, le plan réticulaire est alors // à l'axe en question.

Le plan  $(1\ 1\ 0)$  coupe les axes en ;  $OA = a/1 = a$   $OB = b/1 = b$   $OC = c/0 : \infty$

Famille de plan réticulaire : ensemble de plans parallèles est équidistants.



### III- LA SYMETRIE DANS LES SOLIDES CRISTALLINS

Deux figures sont dites mutuellement symétriques si on peut les faire coïncider par une opération géométrique (transformation géométrique). Cet opérateur géométrique est appelé élément de symétrie. Dans la nature, plusieurs objets symétriques sont observés :



Réflexion par rapport  
à un plan miroir

Rotation autour d'un  
axe de symétrie

Opérations de symétrie naturelles

On distingue deux types de symétrie : directe et inverse.

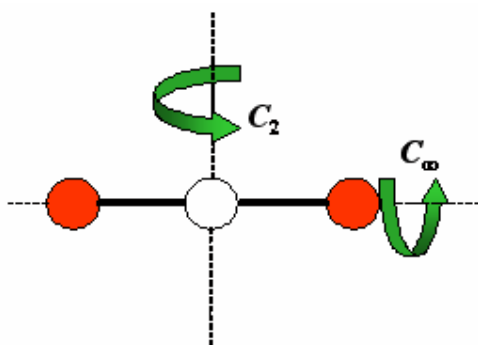
#### 1° Symétrie directe :

\* **Axe de rotation** : noté  $C_n$  ou  $(A_n)$  :

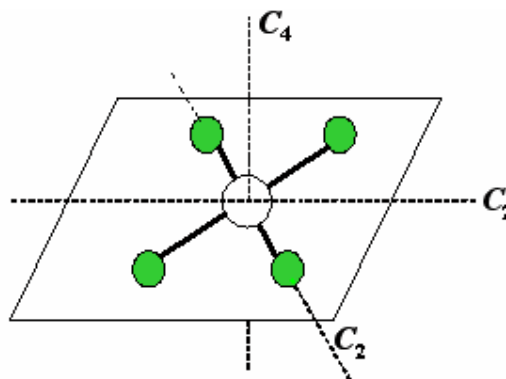
L'axe de symétrie,  $C_n$ , est une ligne fictive qui traverse la molécule. Lorsque la molécule tourne autour de cet axe d'un angle de  $360/n$  ( $n$  est un nombre entier) degrés elle est indiscernable de la précédente. Chaque atome qui a effectué cette rotation se retrouve à l'endroit occupé précédemment par un atome semblable.

La molécule  $AB_3$ , de géométrie triangulaire, possède un axe  $C_3$  ( $A_3$ ) : rotation  $2\pi/3 = 120$ .

On aura ainsi un axe d'ordre 2 ( $CO_2$ ), d'ordre 3 ( $NH_3$ ), d'ordre 4 ( $XeF_4$ ), d'ordre 5 ( $C_{60}$ ), d'ordre 6 ( $C_6H_6$ ),... d'ordre  $n$ .



Cas de la molécule  $CO_2$



Cas de la molécule  $XeF_4$



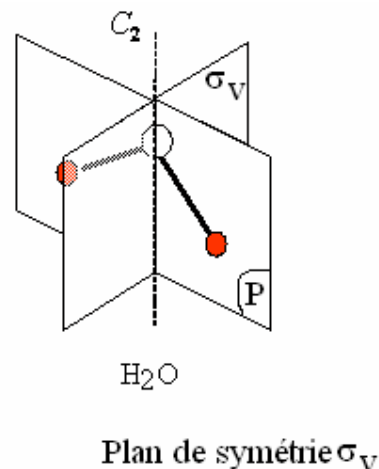
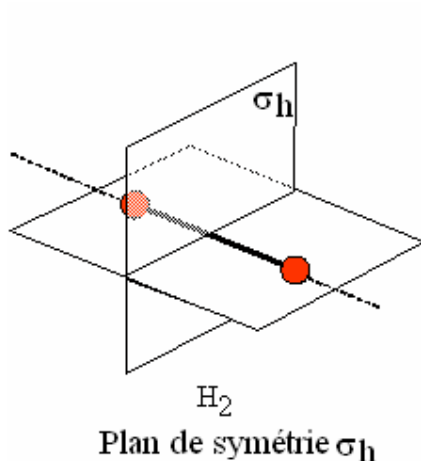
\* **Plan de symétrie** (réflexion) : noté  $\sigma$  (ou M).

Le plan de symétrie  $\sigma$ , encore appelé miroir, est un plan à travers lequel chaque atome « voit » son identique comme dans un miroir.

Chaque atome trouve exactement son « jumeau » de l'autre côté du plan de symétrie, chacun des deux atomes étant à la même distance du plan.

Les plans miroirs sont différenciés par les indices “h” ou “v” s'ils sont horizontaux ou verticaux. Ils sont dits horizontaux ( $\sigma_h$ ) lorsqu'ils sont perpendiculaires à l'axe de rotation et ceux verticaux ( $\sigma_v$ ) lorsqu'ils contiennent l'axe de symétrie.

La molécule  $H_2O$ , de géométrie V, possède un plan  $\sigma$  perpendiculaire au plan de la molécule (P): la moitié de la figure est image de l'autre moitié par rapport à ce plan de symétrie  $\sigma_v$ .



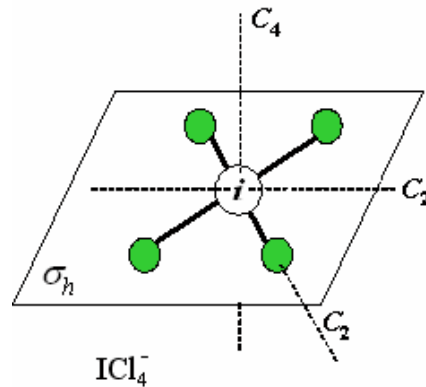
\* **Centre de symétrie** (inversion) : noté  $i$  (ou C)

Le centre de symétrie est un point fictif situé au centre de la molécule. Tout atome d'une molécule qui possède un tel centre trouve son semblable de l'autre côté de ce point  $i$ .

Lorsque l'atome est lui-même au centre de symétrie, il est lui-même son “ jumeau ”.

Exemples:  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $SF_6$ ,  $C_{60}$ , ....

Cas de la molécule  $ICl_4^-$  de géométrie plan carré :



## 2° Symétrie inverse :

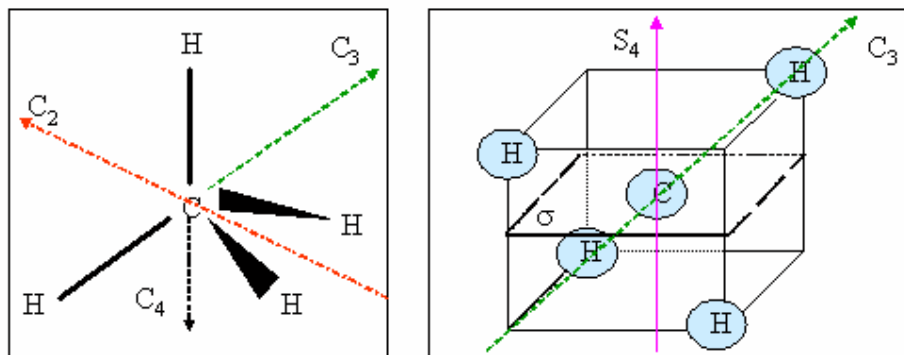
C'est une rotation de  $2\pi/n$  suivie d'une inversion par rapport à un centre de symétrie situé sur l'axe de rotation. Notation :  $\bar{n}$  (ou  $S_n$ ).

\*  $AB_3$        $\bar{6}$  (ou  $S_6$ ) :  $2\pi/6 + i \Rightarrow$  rotation de  $\pi/3 + i$

\* cube       $\bar{4}$  (ou  $S_4$ ) :  $2\pi/4 + i \Rightarrow$  rotation de  $\pi/2 + i$

Notons que l'ordre des transformations n'est pas important, de telle sorte que :

$$C_4 \cdot \sigma = \sigma \cdot C_4 = S_4.$$



Cas de la molécule  $\text{CH}_4$

### 3°/ Les opérations de symétrie :

Dans le cas de l'éthane, deux transformations successives relatives à cet axe  $C_6$  sont équivalentes à une rotation par rapport à un axe d'ordre 3.

Trois transformations successives relatives à cet axe  $C_6$  sont équivalentes à une rotation par rapport à un axe d'ordre 2 :

$$C_6 \cdot C_6 \cdot C_6 = (C_6)^3 = C_2$$

$$C_6 \cdot C_6 = (C_6)^2 = C_3$$

Donc les opérations de symétrie ont leur arithmétique.

### 4°/ Combinaisons des éléments de symétrie :

\* La combinaison d'un axe de symétrie d'ordre pair et du centre de symétrie, entraîne celle d'un plan de symétrie, perpendiculaire à l'axe. D'une manière générale, l'existence de deux de ces éléments entraîne l'existence du troisième.

\* L'existence de deux axes de symétrie  $A_2$  entraîne celle d'un troisième  $A_2$  perpendiculaire.

Nous appellerons élément de symétrie d'ordre supérieur les axes de rotation strictement supérieur à  $C_2$ . Par conséquent, les éléments  $C_2$ ,  $M$  et  $C$  sont appelés éléments de symétrie d'ordre inférieur.

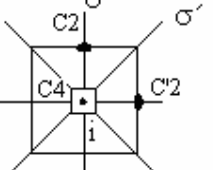
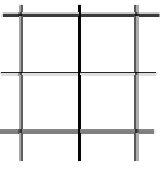
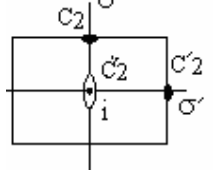
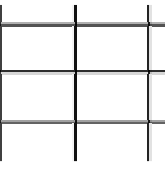
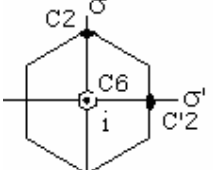
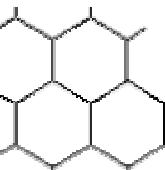
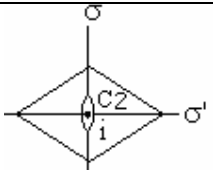
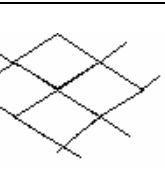
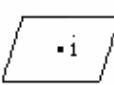

Les éléments de symétrie connus sont :

Elément de symétrie*	Notation	Effet
point	$C (i)$	symétrie centrale
plan	$M (\sigma)$	miroir
axe de rotation	$C_2$	rotation de $180^\circ$
	$C_3$	rotation de $120^\circ$
	$C_4$	rotation de $90^\circ$
	$C_6$	rotation de $60^\circ$

\* les axes inverses sont caractérisés par la combinaison d'un axe et d'un centre de symétrie.



Nous allons d'abord voir comment remplir totalement un espace. Cela peut se faire en juxtaposant :

Maille élémentaire	Elément de symétrie	Symétrie dans la maille	Modèle
Carré	$C_4 - 2C_2 - 2C'_2$ $2\sigma - 2\sigma' - i$		
Rectangle	$C_2 - C'_2 - C''_2$ $\sigma - \sigma' - i$		
Hexagone	$C_6 - 3C_2 - 3C'_2$ $3\sigma - 3\sigma' - i$		
Losange	$C_2 - \sigma - \sigma' - i$		
Parallélépipède quelconque	$i$		

## 5°/ Présentation des systèmes cristallins :

Les différentes possibilités d'associer les éléments de symétries ont permis de définir :

**a°/ Si on fait intervenir uniquement la formes géométriques (forme des arêtes et les angles que font entre elles) :** dans ce cas on aura 7 formes de mailles élémentaires c.à.d les **7 systèmes cristallins**.

**b°/ Si on fait intervenir la disposition des particules (atomes, molécules, ions) :** on aura alors 14 formes : ce sont les **14 réseaux de Bravais**.

Système	Longueurs des côtés	Angles	Eléments de symétrie
cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$3C_4 - 4C_3 - 6C_2 - 3\sigma - 6\sigma' - i$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$	$C_6 - 3C_2 - 3C'_2 - \sigma - 3\sigma' - 6\sigma'' - i$
quadratique	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$C_4 - 2C_2 - 2C'_2 - 2\sigma' - 2\sigma'' - \sigma - i$
rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$C_3 - 3C_2 - 3\sigma' - i$
orthorhombique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$C_2 - C'_2 - C''_2 - \sigma - \sigma' - \sigma'' - i$
monoclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$C_2 - \sigma - i$
triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$i$



Systèmes cristallins	14 Modes de réseaux de Bravais			
	P : simple	I : centré	F : faces centrées	C : bases centrées
<b>Cubique</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<b>Quadratique</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<b>Orthorhombique</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<b>Hexagonal</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
<b>Monoclinique</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 120^\circ$				
<b>Triclinique</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$			<div>4 types de réseau</div> <div>P Primitif</div> <div>I centré</div> <div>F toutes faces centrées</div> <div>C 1 face centrée</div> <div>+ 7 systèmes cristallins</div> <div>= 14 réseaux de BRAVAIS</div>	
<b>Rhomboédrique</b> <b>Trigonal</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				





## VI- RDIOCRISTALLOGRAPHIE :

L'analyse et l'étude des cristaux (réseau, éléments de symétrie, ....) sont faite essentiellement par des techniques utilisant les rayons X dont la longueur d'onde est de même ordre de grandeur que les distances inter atomiques ( $0.5\text{\AA} \leq \lambda \leq 2.5\text{\AA}$ )

### 2°/ La loi de Bragg :

Bragg a montré que l'on pouvait considérer la diffraction des rayons X par un solide cristallisé comme une réflexion sur les plans réticulaires. Ces derniers se comportent comme des miroirs vis-à-vis du faisceau incident.

La différence de marche entre les rayons diffractés par 2 plans réticulaires consécutifs doit être un multiple entier de la longueur d'onde pour que les rayons (issus en phase de la source) restent en phase après la diffraction (condition nécessaire pour l'observation d'une intensité diffractée non nulle).

$$\delta = HB+BK = 2.d_{hkl}\sin\theta$$

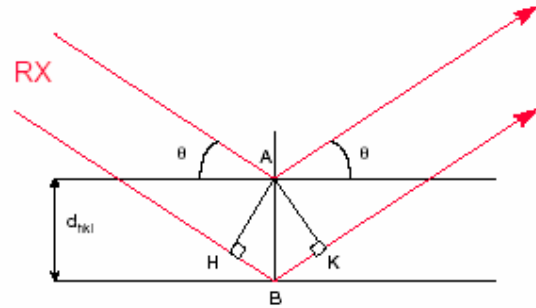
$$2.d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Relation de Bragg avec  $\lambda \leq 2d_{hkl}$

Quand l'angle d'incidence  $\theta$  du faisceau de rayons X (par rapport à une famille de plans réticulaires (hkl) ) vérifie la relation de Bragg, on observe une raie de diffraction qui caractérise cette famille de plans. Le spectre de diffraction X va traduire les propriétés d'organisation du solide.

Dans le cas d'un système cubique, la distance inter réticulaire est définie par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



## V- EMPILEMENT COMPACT ET SITES INTERSTITIELS

### 1° Empilement compact des sphères

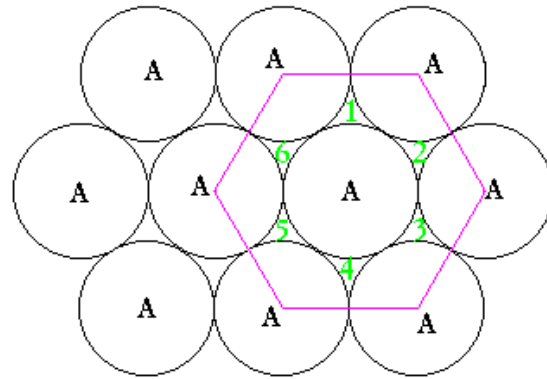
Dans un cristal, les forces de liaisons sont d'origines électrostatiques. La stabilité d'un motif est fonction du nombre et de la distribution des voisins qui l'entourent.

Dans un premier temps nous assimilerons les atomes à des sphères rigides de rayon identique  $R$ , et nous étudierons les différents arrangements de ces sphères conduisant à un volume minimal.

Réalisons une première couche d'atomes ou de sphères aussi compacte que possible.

On trouve qu'une sphère est entourée au maximum de six autres dont les centres forment un hexagone régulier.

On peut remarquer que les centres des sphères forment des triangles équilatéraux de côté  $2R$ . Les sphères laissent entre elles des vides situés au centre des triangles et numérotés de 1 à 6.



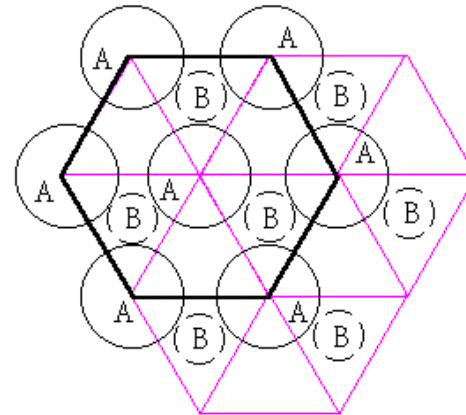
Empilement des sphères dans un plan

Une deuxième couche, notée B, est superposée à la couche A de telle manière que le centre de chacune de ses sphères se trouve au-dessus d'un creux de la couche A afin de minimiser l'espace vide entre les sphères.

La troisième couche notée C peut être disposée de deux manières différentes :

- \* Les sphères des couches C et A se situent sur la même verticale. On parle alors d'empilement ABAB qui définit la structure hexagonale compacte.

- \* Les sphères de la couche C se trouvent à la verticale des creux de la couche A non occupés par les sphères B.

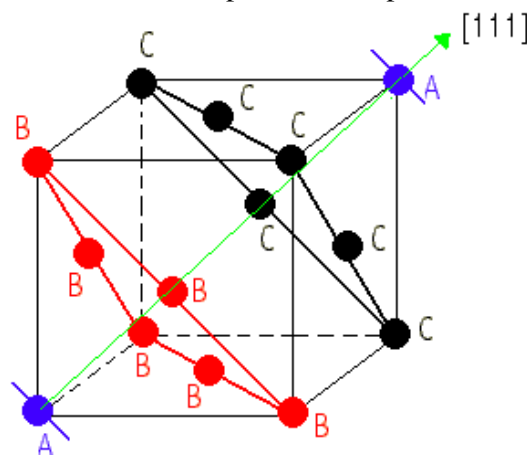


Empilement des plans A et B

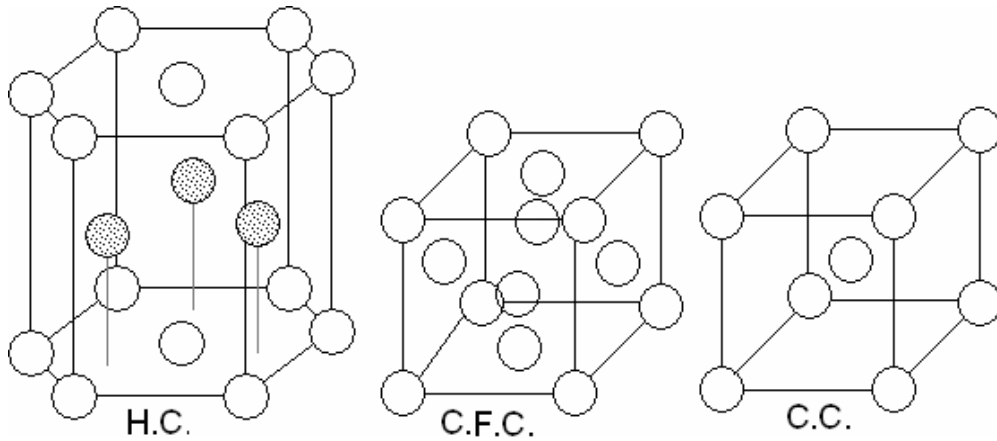
La couche suivante D sera nécessairement identique à la couche A. Ainsi obtient-on l'empilement ABCABC qui correspond à la structure cubique à faces centrées.

Si la structure hexagonale est évidente dans l'empilement ABAB, il n'en va pas de même pour l'empilement ABCABC.

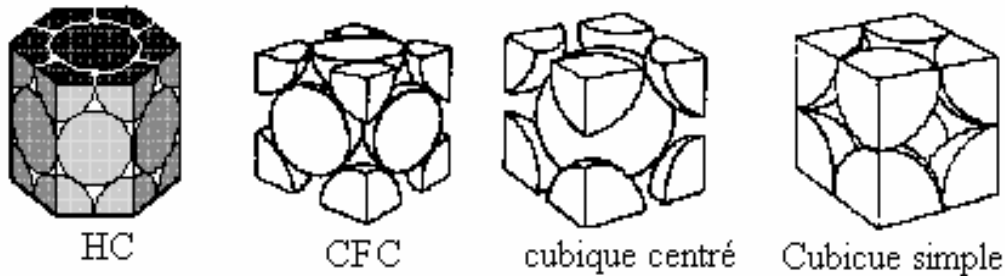
Dans ce dernier l'axe vertical correspond à la rangée  $[111]$  de la maille cubique. Le plan de base (couche A) correspond au plan diagonal (111).



Empilement des plans A, B et C dans la structure CFC



Formes éclatées



Formes réelles

Les métaux, CC, CFC et HC, se distinguent des autres éléments chimiques par des propriétés physiques particulières :

- Conductibilité thermique et électronique,
- Résistance mécanique.

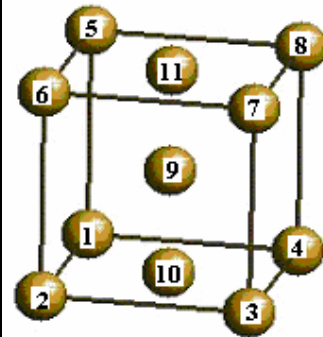
Ces propriétés sont associées à l'existence dans l'état solide d'un réseau souvent compact de sphères représentant les atomes métalliques. Le rayon métallique varie de 1.1 à 1.8Å.

Pour décrire ces structures il est nécessaire d'introduire quelques notions indispensables :

### Coordonnées réduites

Ce sont les Coordonnées cartésiennes des atomes d'une maille donnée en fonction des paramètres. Du fait que l'origine du réseau est arbitraire, une coordonnée de 1 est identique à 0.

Atome	Coordonnées cartésiennes	Coordonnées réduites
1	(0,0,0)	(0,0,0)
2	(1,0,0)	„
3	(1,1,0)	„
4	(0,0,1)	„
5	(0,0,1)	„
6	(1,0,1)	„
7	(1,1,1)	„
8	(0,1,1)	„
9	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/2, 1/2, 1/2)
10	(1/2, 1/2, 0)	(1/2, 1/2, 0)
11	(1/2, 1/2, 1)	„



### b- Indice de coordination (ou coordinence)

La coordinence d'une espèce est le nombre de particules les plus proches entourant l'atome (ou l'ion) considéré. Plus précisément, la coordinence d'un cation est le nombre d'anions premiers voisins et la coordinence d'un anion est le nombre de cations premiers voisins.

### c- Compacité (ou taux de remplissage) :

La compacité  $\tau$  d'un édifice est représentée par le rapport du volume des sphères au volume de la maille qui les contient. C'est le taux d'occupation réel de l'espace.

$$\tau = \frac{Z * V_{\text{sphères}}}{V_{\text{maille}}} * 100 \quad \text{avec} \quad Z \text{ est le nombre de motifs dans la maille}$$

#### d- Masse volumique :

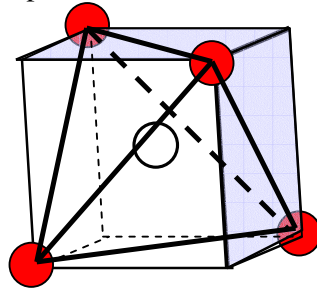
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z * M}{N * V_{\text{maille}}} (\text{g/cm}^3) \quad \text{avec} \quad M \text{ est la masse molaire et } N \text{ le nombre d'Avogadro}$$

#### e- Sites Interstitiels : Tétraédrique et Octaédrique

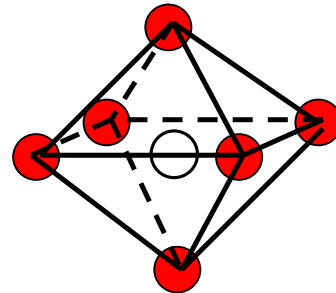
Il existe dans les deux empilements CFC et HC des espaces vides entre les sphères, appelés sites, dans lesquels d'autres espèces répondant à certaines conditions pourront y loger. Ces sites sont de deux types : tétraédrique et octaédrique.

\* Le site tétraédrique (tétra.) : il est formé par 4 boules de rayon R tangentes disposées aux sommets d'un tétraèdre. Le site tétra. peut accepter sans distorsion une boule de rayon r avec :  $r \leq 0,22 R$

\* Le site octaédrique (octa.) : il est formé par 6 boules de rayon R tangentes disposées aux sommets d'un octaèdre. Le site octa peut recevoir sans distorsion une boule de rayon r avec :  $r \leq 0,41 R$



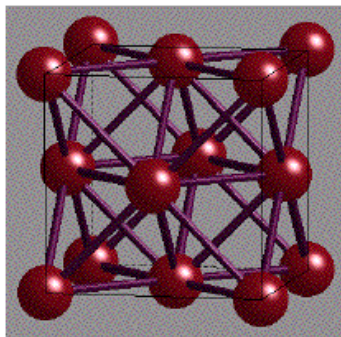
site tétra



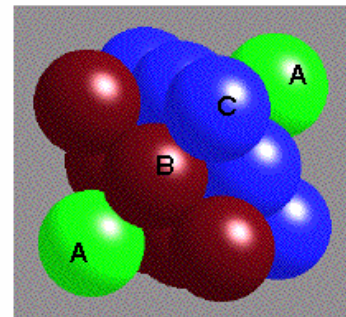
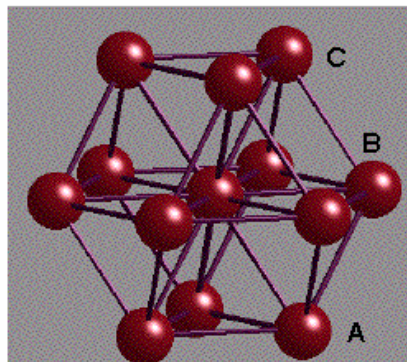
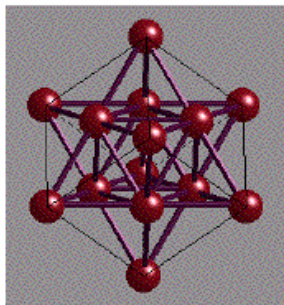
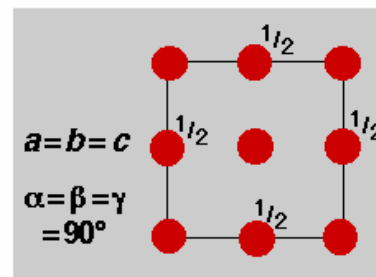
site octa.

#### VI- STRUCTURE CUBIQUE À FACES CENTREES :

Dans cette structure les atomes occupent les sommets du cube et les centres des faces.



#### CUBIQUE A FACES CENTREES



#### 1°/ Nombre de motifs par maille :

Puisque un cristal est constitué par la juxtaposition d'un grand nombre de maille, un atome peut appartenir à plusieurs mailles à la fois. Dans le cas du CFC, un atome au sommet est commun à 8 mailles, alors que celui qui est au centre d'une face est commun à 2 mailles. Le nombre de motifs par maille est donc :

$$8 * 1/8 (\text{sommets}) + 6 * 1/2 (\text{centres des faces}) = 4$$



## 2°/ Nombre de coordination :

On peut vérifier que chaque atome est entouré par 12 proches voisins. La coordination est donc de 12.

## 3°/ Compacité :

$$\tau = \frac{Z * V_{\text{sphère}}}{V_{\text{maille}}} * 100$$

avec  $Z = 4$  ;  $V_{\text{sphère}} = (4/3) * \pi * R^3$  et  $V_{\text{maille}} = a^3$

$a$  et  $R$  sont respectivement le paramètre de la maille et le rayon atomique. Ils sont liés, dans ce cas, par la relation :

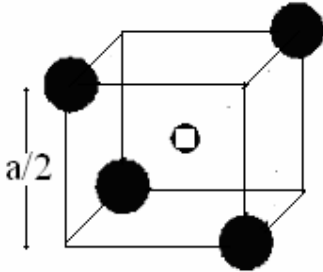
$$a\sqrt{2} = 4R$$

$$\text{D'où : } \tau = \frac{4 * (4/3) * \pi * R^3}{(4R / \sqrt{2})^3} * 100 = 74\%$$

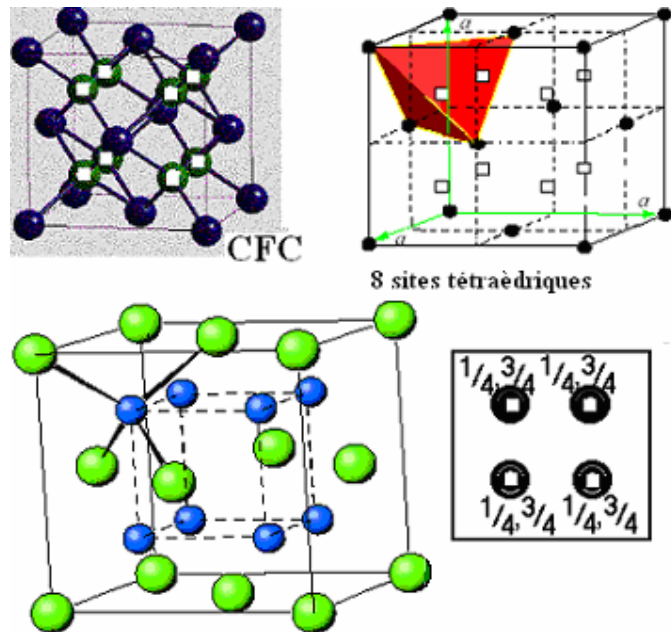
## 4°/ Les sites :

**a- Sites tétraédriques :** Dans une structure CFC, on peut distinguer 2 types de sites : les sites tétraédriques et les sites octaédriques.

Pour mettre en évidence les sites tétra, il suffit de diviser la maille en 8 petits cubes d'arête  $a/2$  qui contiennent chacun un site.



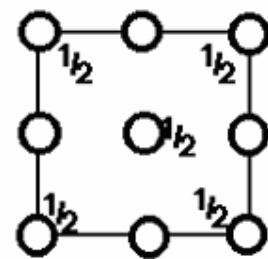
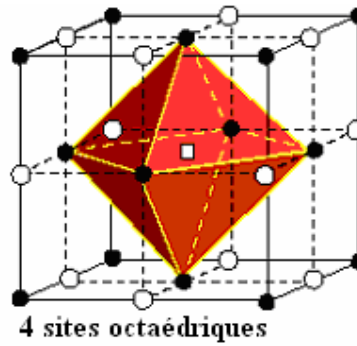
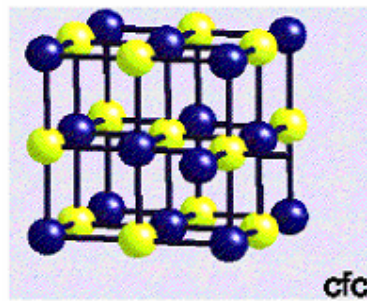
Il y'a donc 8 sites tétra dans le CFC



**b- Sites octaédriques :** Les sites octa se trouvent au centre de la maille et sur les milieux des arêtes. Ils sont donc au nombre de 4 :

$$1 (\text{centre de la maille}) + 12 * 1/4 (\text{milieux des arêtes}) = 4$$





## VII- STRUCTURES HEXAGONALE CMPACTE:

Elle correspond à l'empilement AB AB ... La structure HC est habituellement représentée soit par une maille hexagonale contenant 6 motifs par maille soit par le 1/3 de cette maille (pseudo maille).

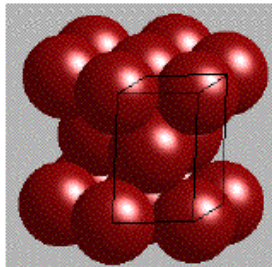
### 1°/ Nombre de motifs :

- dans la maille :  $12 \times 1/6$  (sommets) +  $2 \times 1/2$  (centres des base) +  $3 \times 1$  (plan B) = 6
- dans la pseudo maille : il y'a 8 atomes aux sommets et un atome à l'intérieur.

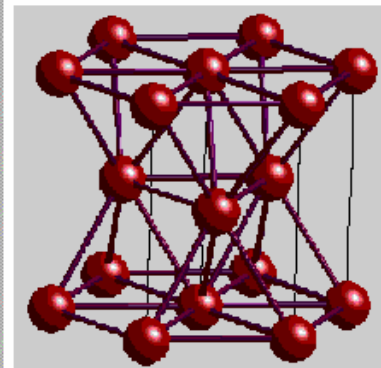
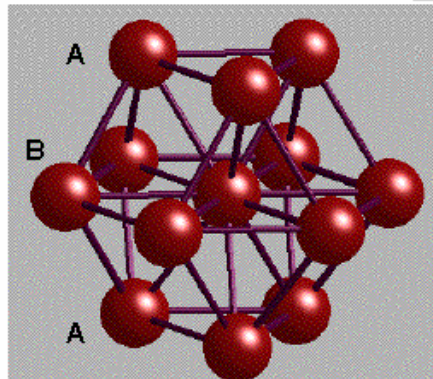
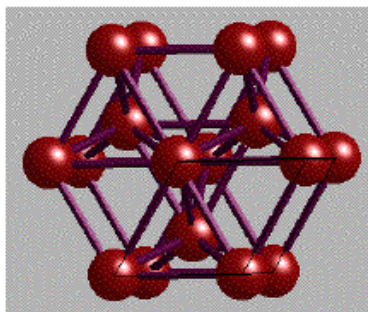
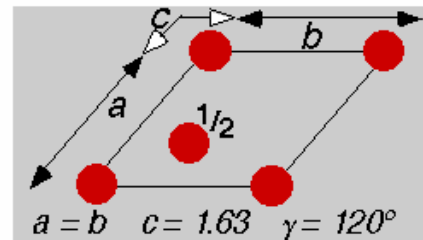
$$Z \text{ de la pseudo maille} = 1 \times 1 + 4 \times 2/3 + 4 \times 1/3 = 2$$

### 2°/ Coordinence :

L'indice de coordination est de 12. La sphère du milieu de l'hexagone (centre de la base ; plan A) est tangente aux six sphères du même plan ainsi qu'à 3 sphères à  $c/2$  et 3 à  $-c/2$ .



## HEXAGONAL COMPACT





### 3°/ Compacité :

On raisonne par rapport à la pseudo maille.

$$\tau = \frac{Z * V_{\text{sphère}}}{V_{\text{maille}}} * 100 \quad \text{avec } Z = 2 ; V_{\text{sphère}} = (4/3) * \pi * R^3$$

$$V_{\text{maille}} = ((\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}) = a.b.c.\sin(120^\circ) = a^2.c. \sqrt{3}/2$$

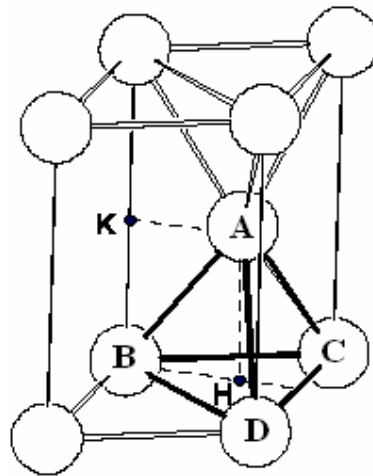
Relation entre a et R :  $a = 2R$

Relation entre a et c :

$$(BH)^2 + (AH)^2 = (AB)^2 \quad \text{avec } AH=c/2 \text{ et } AB=a$$

$$\text{or : } \cos \pi/6 = a/2 / BH \quad \text{d'où : } c = 2a\sqrt{2/3} = 1,63$$

Donc:  $\tau = 74\%$



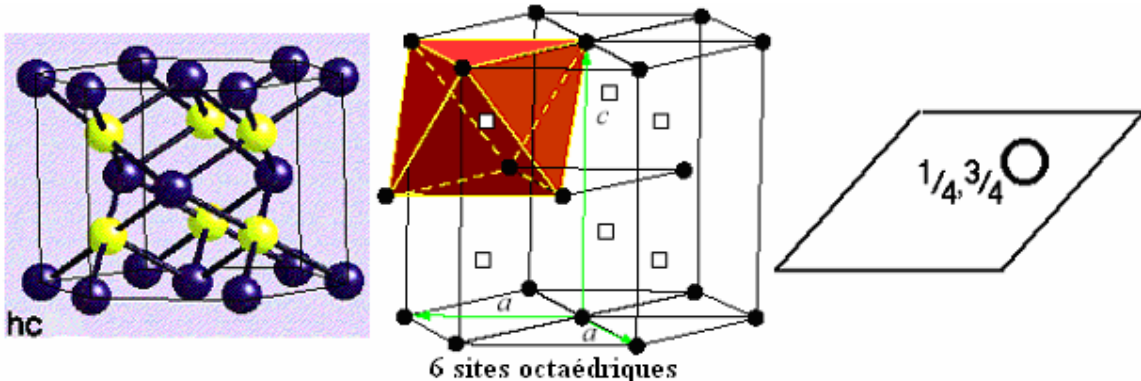
### 4°/ Sites :

Dans une structure HC, on peut distinguer 2 types de sites : les sites tétraédriques et les sites octaédriques.

#### a- Sites octaédriques :

Les sites octa sont situés au centre d'un octaèdre formé par 2 bases triangulaires croisées, perpendiculaire à l'axe OZ et appartenant à 2 plans compacts consécutifs.

Ils sont au nombre de 6 situés tous à l'intérieur de la maille aux côtes 1/4 et 3/4.

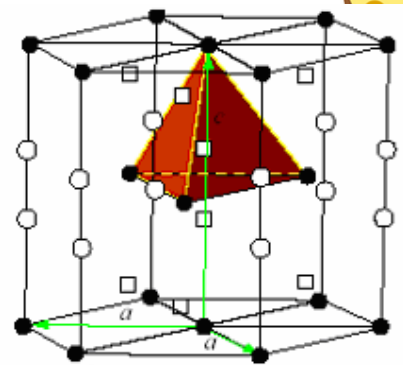
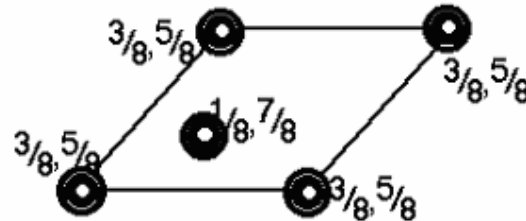
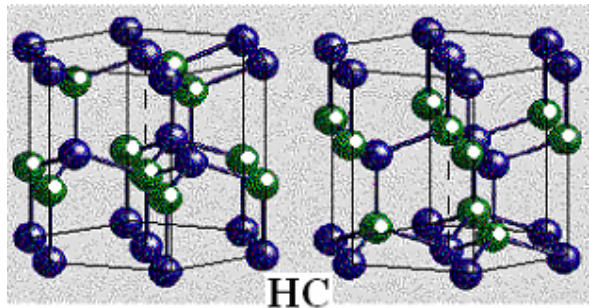


#### b- Sites tétraédriques :

Un site tétra et le centre de gravité d'un tétraèdre dont la base est constitué par trois sphères appartenant à un plan compact (A ou B) et dont le sommet est une sphère appartenant au plan compact suivant (B ou A).

Les sites tétra sont situés sur des plans perpendiculaires à l'axe c aux côtes 1/8 , 3/8, 5/8 , 7/8. Ils sont au nombre de 12 :

$$12 * 1/3 \text{ (sur les arêtes verticales)} + 8 * 1 \text{ (à l'intérieure de la maille).}$$

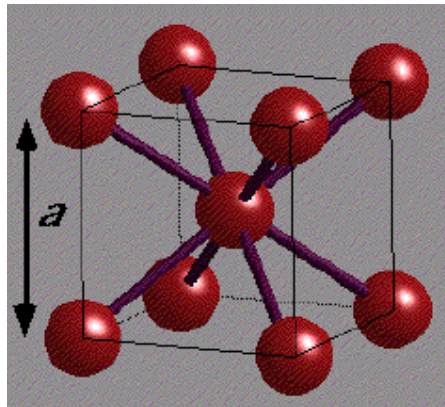


12 sites tétraédriques

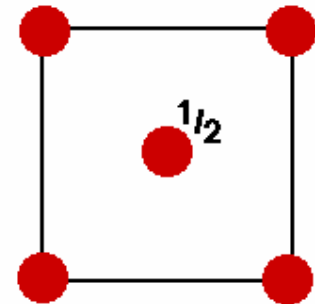
- entièrement contenus dans la grande maille
- partagés avec d'autre grande maille

## VIII- STRUCTURE CUBIQUE CENTRE :

Dans cette structure, seules les sommets et le centre du cube sont occupés par des atomes.



Cubique centré



1°/- Nombre de motifs :

$$Z = 8 \cdot \frac{1}{8} (\text{sommets}) + 1 \cdot 1 (\text{centre}) = 2$$

2°/- Compacité :

$$\tau = \frac{Z \cdot V_{\text{sphère}}}{V_{\text{maille}}} \cdot 100 = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = 68\% \quad \text{avec} \quad 4R = a\sqrt{3}$$

Remarque : l'empilement cubique centré est moins compact que le CFC et l'HC.

3°/- Coordinence :

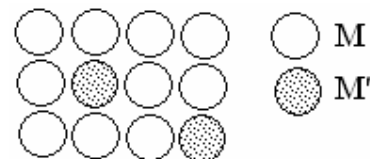
Chaque atome se trouve dans un environnement cubique. La coordinence est de 8.

## IX- LES ALLIAGES METALLIQUES

Un alliage métallique est un système solide formé par deux ou plusieurs métaux. On distingue deux types d'alliages :

1°/- **Solution solide de substitution** : dans ce type d'alliage les atomes M du métal de départ sont remplacés (substitués) dans le réseau par les atomes M' d'un autre métal.

La formule s'écrit alors :  $M_{1-x}M'_x$

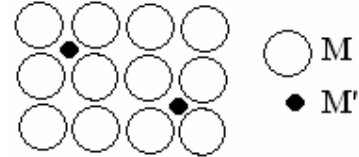


C'est le cas de Cu et Ni qui forment une solution solide totale (les rayons métalliques sont voisins) :

$$\begin{array}{l} r_{\text{Cu}}=1.28\text{\AA} \quad r_{\text{Ni}}=1.25\text{\AA} \\ \text{Maille cubique I} \quad a=3.61\text{\AA} \quad a=3.52\text{\AA} \end{array}$$

Chaque atome du réseau de cuivre peut-être substitué par un atome de nickel. La structure ne change pas. C'est aussi le cas de l'alliage Au-Cu (existence du composé ordonné  $\text{Au}_3\text{Cu}$ ).

**2°/- Solution solide d'insertion :** un élément  $M'$  de petite taille (H, C, B, O...  $0.4\text{\AA} \leq r \leq 0.8\text{\AA}$ ) s'insère dans les cavités de l'empilement des sphères métalliques M.



La formule s'écrit dans ce cas :  $\text{MM}'_y$

Par exemple, dans le réseau CFC du palladium ( $R=1.25\text{\AA}$ ,  $a=3.54\text{\AA}$ ), l'hydrogène ( $R'=0.37\text{\AA}$ ) s'insère facilement dans les sites octaédriques formés par les atomes de Pd.

Dans un empilement compact de N sphères on trouve N sites [6] : la formule limite est donc  $\text{PdH}$ .

La limite d'insertion est généralement définie par le rapport  $R'/R$ . L'insertion s'arrête quand la perturbation locale apportée par l'atome inséré est trop importante.

#### 2-a- Condition d'insertion dans un site tetra:

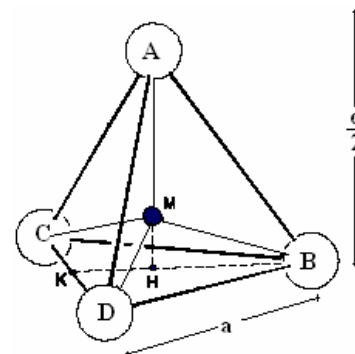
Le tétraèdre régulier est formé par l'empilement d'une sphère sur un triangle de trois sphères tangentes entre-elles.

La plus grande sphère (de rayon  $r$ , de centre M) possible de s'insérer à l'intérieur du tétraèdre sera tangente à 2 sphères de rayon  $R$ .

Dans un tétraèdre régulier les hauteurs se coupent à  $1/4$  de la base.

$$\begin{aligned} (\text{MA}) &= \frac{3}{4} (\text{AH}) = \frac{3}{4} \cdot \frac{c}{2} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot 2a \sqrt{2/3} \\ &= \frac{3}{4} \cdot 2.2R \sqrt{2/3} \end{aligned}$$

avec  $c = 2a$  et  $\sqrt{2/3} a = 2R$



or  $(\text{MA}) = R + r$  d'où  $r = 0.225R$

#### 2-a- Condition d'insertion dans un site octa:

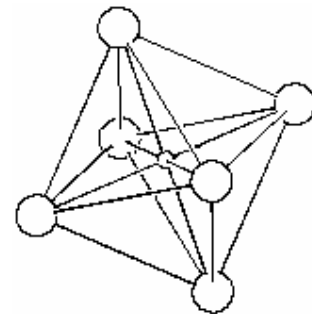
L'octaèdre régulier est formé par l'empilement d'un triangle de trois sphères tangentes entre-elles sur un autre triangle identique mais tourné de  $120^\circ$ .

• La plus grande sphère (de rayon  $r$ ) possible à l'intérieur sera tangente à 2 sphères (de rayon  $R$ ) de l'octaèdre situées aux extrémités d'une diagonale.

• Le module de l'arête de l'octaèdre est égal à  $2R$  (les sphères sont tangentes sur les arêtes)

• Le module de la diagonale est égal à  $2R\sqrt{2}$ . Le long de cette diagonale on a la relation :

$$2R\sqrt{2} = 2R + 2r \quad \text{d'où :} \quad r = R(\sqrt{2} - 1) = 0.414R$$



## STRUCTURES IONIQUES

### A. COMPOSES DE TYPE AB

#### 1- Structure type CsCl

La structure cristalline est formée par 1 réseau cubique d'ions  $\text{Cs}^+$  et 1 réseau cubique d'ions  $\text{Cl}^-$  décalés de  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

##### Stoechiométrie de la maille

Dans cette maille,

la contribution de l'ion césium est de 1

la contribution des 8 ions chlorures est :  $8 \times \frac{1}{8} = 1$ .

- On retombe bien sur une stoechiométrie 1 : 1.
- Le nombre de motifs est  $Z=1$

##### Coordonnées réduites :

$$\text{Cl}^- : (0,0,0) ; \text{Cs}^+ : (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

##### Indices de coordination

Chaque ion césium est entouré de 8 ions chlorures, et chaque chlorure de 8 ions césium. Il s'agit d'une coordination cubique 8-8.

##### Condition géométrique de stabilité :

Le rayon minimum du cation  $\text{R}^+$  correspond à la situation où les ions césium et chlorure sont tangents. On calcule  $\text{R}^+$  sur la diagonale du cube :

$$a\sqrt{3} = 2\text{R}^- + 2\text{R}^+$$

À la limite, les anions sont tangents entre eux et donc la condition de non pénétration des anions implique :

$$a \geq 2\text{R}^- \text{ (sur l'arête de la maille)}$$

$$2\text{R}^- \sqrt{3} \leq 2\text{R}^- + 2\text{R}^+$$

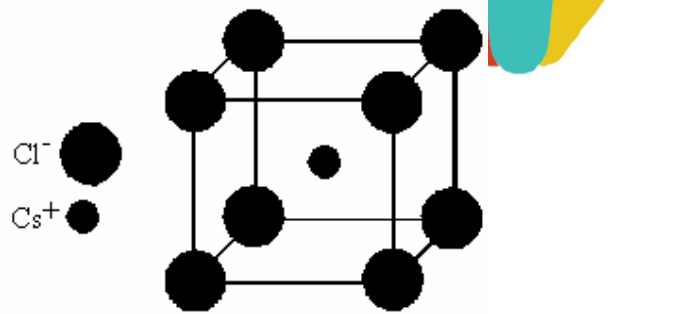
$$\text{Soit : } \text{R}^+ \geq \text{R}^- (\sqrt{3} - 1)$$

$$\text{Soit : } \text{R}^+/\text{R}^- \geq \sqrt{3} - 1 = 0,732$$

En général,  $\text{R}^+/\text{R}^- \leq 1$  : car  $\text{R}^+ \leq \text{R}^-$

On en conclue qu'un solide ionique présente une structure de type CsCl si :  $0,732 \leq \text{R}^+/\text{R}^- < 1$ .

Exemples de structures de type CsCl : CsBr, CsI, TlCl, TlBr....



#### 2- Structure type NaCl

Dans cette structure les ions chlorures représentent une maille cubique faces centrées avec les ions sodium entre chaque paire d'ions chlorure.

##### Stoechiométrie de la maille

Dans cette maille,

\* il y a 12 ions sodium (ceux de arêtes) apportant une contribution  $\frac{1}{4}$  à la maille et 1 ion sodium (celui du centre) apportant une contribution de 1 :  $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ .

\* Il y a 8 ions chlorures (ceux des sommets) qui contribuent pour  $\frac{1}{8}$  dans la maille et 6 ions chlorures (ceux des faces) qui contribuent pour  $\frac{1}{2}$  :

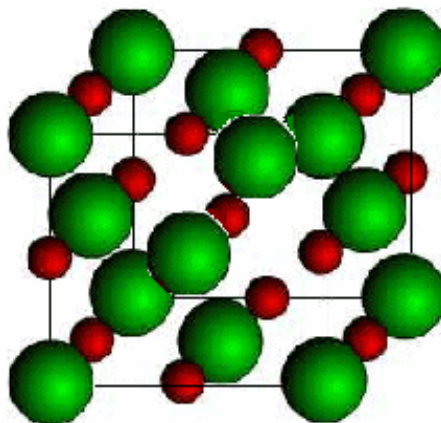
$$\text{soit : } 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

- On retombe bien sur une stoechiométrie 1 : 1.
- Le nombre de motifs est  $Z = 4$

##### Coordonnées réduites :

$$\text{Cl}^- : (0,0,0) ; (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{Na}^+ : (\frac{1}{2}, 0, 0) ; (0, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, 0) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$





## Indices de coordination

Chaque ion chlorure est entouré de 6 ions sodium, et chaque sodium de 6 ions chlorure. Il s'agit d'une coordination cubique 6-6.

### Condition géométrique de stabilité :

Les ions chlorure et sodium sont tangents suivant l'arête du cube:  $R^+ + R^- = a/2$

Or la condition de non pénétration des anions  $Cl^-$  suivant la diagonale d'une face implique:  $a\sqrt{2} \geq 4R^-$

Par conséquent :  $2R^+ + 2R^- \geq 4R^-/\sqrt{2}$

Soit :  $R^+/R^- \geq \sqrt{2} - 1 = 0,411$

La borne supérieure est définie par la condition de stabilité de la structure CsCl (coord. 8-8) :

$$0,411 \leq R^+/R^- \leq 0,732.$$

## 3- Structure de type ZnS

Ce composé cristallise dans deux structures différentes (2 variétés allotropiques). A basse température on a la variété cubique (Blende) et à haute température la variété hexagonale (Wurtzite). Dans les deux structures le cation occupe les sites tétraédriques.

### 3-1. Structure de type ZnS blende:

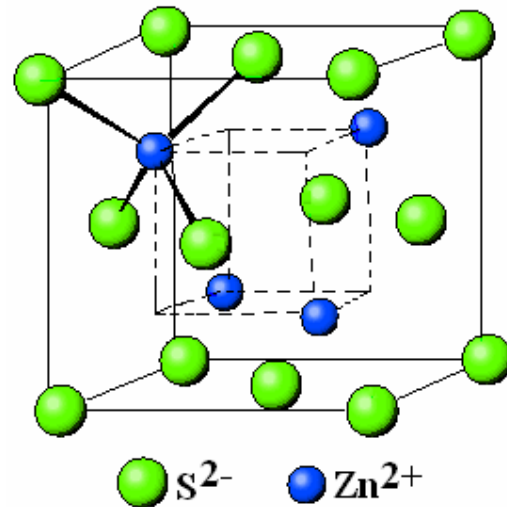
Cette structure peut être décrite à l'aide d'un réseau CFC d'ions  $S^{2-}$  avec les ions  $Zn^{2+}$  dans un site tétraédrique sur deux. Ou encore, deux réseaux CFC décalés suivant la diagonale du cube de  $a\sqrt{3}/4$ .

#### \* Coordinnence :

4-4. (Tétraédrique)

#### \* Nombre de motifs par maille :

$$\left. \begin{array}{l} S^{2-} : 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4 \\ Zn^{2+} : 4, 1 = 4 \end{array} \right\} \Rightarrow 4 \text{ motifs ZnS}$$



#### \* Coordonnées réduites :

$S^{2-}$  : (0, 0, 0) , (1/2, 1/2, 0) , (1/2, 0, 1/2) , (0, 1/2, 1/2)

$Zn^{2+}$  : (1/4, 1/4, 1/4) , (3/4, 3/4, 1/4) , (1/4, 3/4, 3/4) , (3/4, 1/4, 3/4)

#### \* Condition géométrique de stabilité:

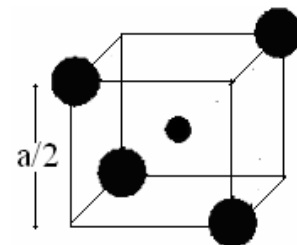
Si on considère un petit cube d'arête  $a/2$ , On a :

- suivant la diagonal du cube :  $a\sqrt{3}/4 = R^+ + R^-$
- suivant la diagonal d'une face :  $2R^- \leq a\sqrt{2}/2$ .

D'où :  $R^+/R^- > 0,225$

Là aussi, la borne supérieure est donnée par la coordinnence supérieure 6-6.

$$D'où : 0,225 \leq R^+/R^- \leq 0,414$$



#### \* Exemples des composés de structure de type ZnS blende :

Halogénures : CuCl, CuBr, CuI, AgI.

Oxyde : ZnO variété haute température.

Sulfures (MS), sélénures (MSe) et tellures (MTe), avec M = Be, Zn, Cd, Hg.



### 3-2. Structure de type Wurtzite

Dans cette structure, les ions  $S^{2-}$  forment un réseau HC et les ions  $Zn^{2+}$  occupent un site tétraédrique sur deux.

Cette structure peut être également décrite par deux réseaux HC décalés de  $3c/8$ .

\* **Coordonnées réduites :**

$S^{2-}$  : (0, 0, 0) , (2/3, 1/3, 1/2)

$Zn^{2+}$  : (0, 0, 3/8) , (2/3, 1/3, 7/8)

\* **Coordinnence :** 4 : 4

\* **Nombre de motifs par maille :**

$$\left. \begin{array}{l} S^{2-} : 12 \cdot 1/6 + 2 \cdot 1/2 + 3 \cdot 1 = 6 \\ Zn^{2+} : 3 \cdot 1 + 6 \cdot 1/3 + 1 \cdot 1 = 6 \end{array} \right\} \Rightarrow 6 \text{ motifs ZnS}$$

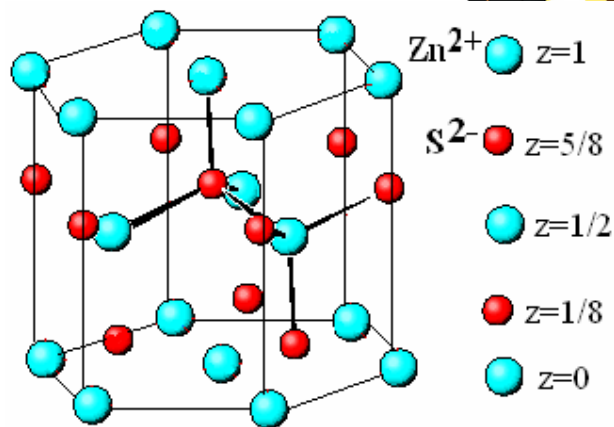
On peut vérifier que la pseudo-maille contient 2 motifs.

**Condition géométrique de stabilité :**

Elle est la même que celle trouvée pour la blende.

\* Exemple de composés de structure de type Wurtzite : Oxydes : BeO et ZnO.

Sulfures (MS) et sélénures (MSe) : avec M = Mn, Cd.



### 4- Structure de type NiAs

Etant donné que la différence d'électronégativité entre arsenic (As) et le nickel (Ni) n'est pas très grande ( $\approx 2$ ), la liaison dans NiAs a un caractère covalent marqué.

C'est un réseau HC d'atomes d'As avec les atomes de Ni dans tous les sites octaédriques.

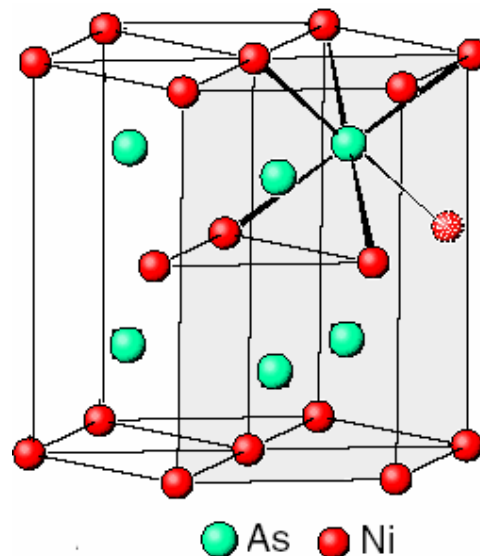
\* **Coordonnées réduites :**

As : (0, 0, 0) , (2/3, 1/3, 1/2)

Ni : (1/3, 2/3, 1/4) , (1/3, 2/3, 3/4)

\* **Coordinnence :** 6 : 6.

Les figures de coordination sont un octaèdre pour le nickel et un prisme à base triangulaire pour l'arsenic.



\* **Nombre de motifs par maille :**

Ni:  $3 \cdot 1$  (plan c/4) +  $3 \cdot 1$  (plan 3c/4) = 6

As:  $12 \cdot 1/6$  (sommets) +  $2 \cdot 1/2$  (centres des bases) = 3.1 (plan c/2) = 6

On peut vérifier qu'il y a 2 motifs NiAs par pseudo-maille.

\* Exemple des composés de structure type NiAs : Les composés MX où M est un métal de transition et X un élément à caractère non métallique tels que : S, Se, Te, Sn, Sb, As et Bi.

### Récapitulation :

L'expérience montre que les différents solides ioniques de type AB se répartissent selon les trois grandes classes de mailles qui sont :

la maille cubique centrée, la maille cubique à faces centrées et la maille blende ou la maille wurtzite, classées simplement selon  $R^+/R^-$ .

CsCl	si	$0,732 < R^+/R^- < 1$
NaCl	si	$0,414 < R^+/R^- < 0,732$
ZnS	si	$0,225 < R^+/R^- < 0,414$



## B- COMPOSES DE TYPE AB<sub>2</sub>

### 1- Structure de type fluorine CaF<sub>2</sub>

La façon la plus simple pour décrire cette structure est de considérer un réseau CFC d'ions Ca<sup>2+</sup> dans lequel les ions F<sup>-</sup> occupent tous les sites tétraédriques.

**\* Coordonnées réduites :**

$$\text{Ca}^{2+} : (0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{F}^{-} : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}),$$

$$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$$

**\* Coordination : 8 - 4**

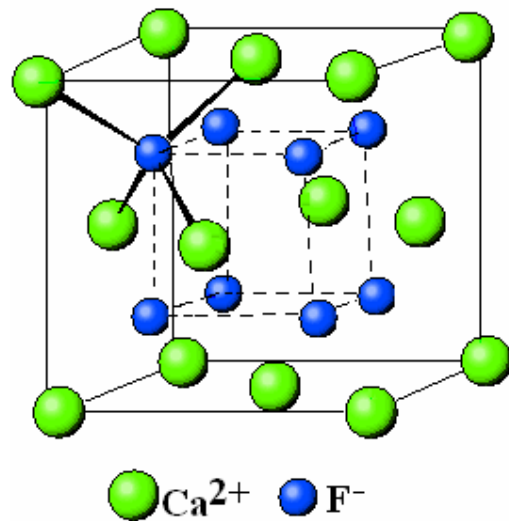
Ca<sup>2+</sup> : environnement cubique

F<sup>-</sup> : environnement tétraédrique.

**\* Nombre de motifs par maille :**

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ca}^{2+} : 8 \cdot \frac{1}{8} = 1 \\ \text{F}^{-} : 8 \cdot 1 = 8 \end{array} \right\} \Rightarrow 4 \text{ motifs CaF}_2.$$

\* Exemples de composés de structure de type CaF<sub>2</sub> : CdF<sub>2</sub>, HgF<sub>2</sub>, SnF<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, ...



### 2- Structure Anti-fluorine:

Dans la structure Anti-fluorine, les positions des cations et des anions sont inversées. Dans ce type de structure, le réseau CFC est formé par les anions, les cations occupent les sites tétraédriques. C'est le cas du composé K<sub>2</sub>O.

Exemple : Oxydes, sulfures, sélénures et tellures de Li, Na et K.

### 3. Structure de type rutile (TiO<sub>2</sub>)

Dans cette structure, les ions Ti<sup>4+</sup> forment un réseau quadratique centré, avec le paramètre c inférieur à a, et les ions O<sup>2-</sup> forment un assemblage octaédrique déformé autour de chaque ion Ti<sup>4+</sup>.

**\* Coordonnées réduites :**

$$\text{Ti}^{4+} : (0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$\text{O}^{2-} : (u, u, 0), (x, x, 0), (\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}) \text{ avec } u = 0,29$$

**\* Coordination: 6-3.**

Ti<sup>4+</sup>: environnement octaédrique déformé et O<sup>2-</sup>: environnement triangulaire.

**Nombre de motifs par maille :**

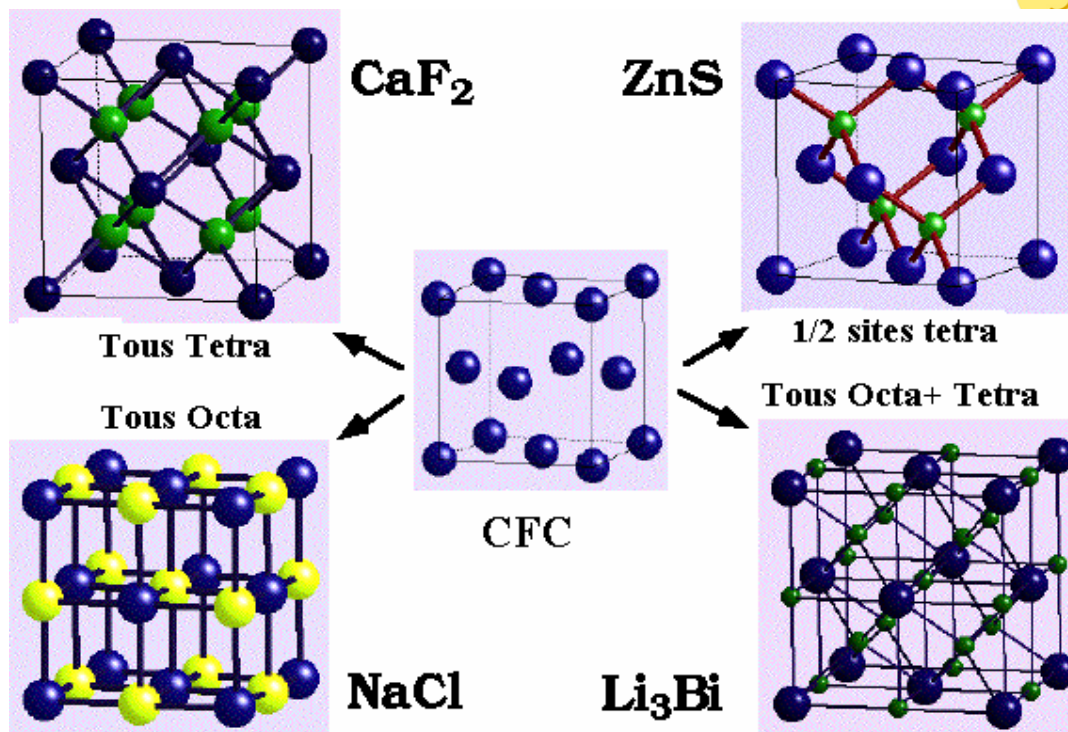
$$\left. \begin{array}{l} \text{Ti}^{4+} : 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 \cdot 1 = 2 \\ \text{O}^{2-} : 4 \cdot \frac{1}{2} + 2 \cdot 1 = 4 \end{array} \right\} \Rightarrow 2 \text{ motifs TiO}_2$$

\* Exemple de composés de structure de type TiO<sub>2</sub> :

Oxydes MO<sub>2</sub> : M = Cr, Mn, Ru, Os, Ir

Fluorures MF<sub>2</sub> : M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn

Les structures 'ioniques ou non' peuvent dériver de l'occupation de sites interstitiels dans les empilements compacts:



Quelques structures binaires dérivant du remplissage des sites dans les empilements cubique faces centrées et hexagonal compact :

Formule	Type et fraction des sites occupés	CFC	HC
AB	Tous les sites octaédriques	$\text{NaCl}$ <a href="#">Chlorure de sodium</a>	$\text{NiAs}$ <i>Arseniure de Nickel</i>
	La moitié des sites tétraédriques	$\text{ZnS}$ <a href="#">Blende</a> ( <i>Sphalerite</i> )	$\text{ZnS}$ <a href="#">Wurtzite</a>
$\text{AB}_2$	Tous les sites tétraédriques	$\text{Na}_2\text{O}$ <i>Anti-Fluorine</i> $\text{CaF}_2$ <a href="#">Fluorine</a>	inconnu
$\text{AB}_3$	Tous les sites octaédriques & tétraédriques	$\text{Li}_3\text{Bi}$	inconnu
$\text{A}_2\text{B}$	La moitié des sites octaédriques (couches alternativement remplies ou vides)	$\text{CdCl}_2$ <a href="#">Chlorure de Cadmium</a>	$\text{CdI}_2$ <a href="#">Iodure de Cadmium</a>
	La moitié des sites octaédriques (arrangement ordonné)	$\text{TiO}_2$ ( <a href="#">Anatase</a> )	$\text{TiO}_2$ <a href="#">Rutile</a>
$\text{A}_3\text{B}$	Le tiers des sites octaédriques Couches alternées 2/3 pleines/vides	$\text{CrCl}_3$ <i>Trichlorure de chrome</i>	$\text{BiI}_3$ <i>Triiodure de bismuth</i>

## C- STRUCTURES LAMELLAIRES

Une structure lamellaire est constituée par la superposition d'une série de feuillets séparés les uns des autres par 3 à 4 Å, alors que la distance entre atomes dans un feuillet est de l'ordre de 2 Å.

Dans ce type de structure, on distingue deux types de liaisons :

- \* Liaisons fortes (ioniques, covalentes ou métalliques dans un même feuillet.
- \* Liaisons faibles (hydrogène ou type van der Waals) entre les feuillets.

Les composés lamellaires peuvent donc se cliver très facilement en feuillets.

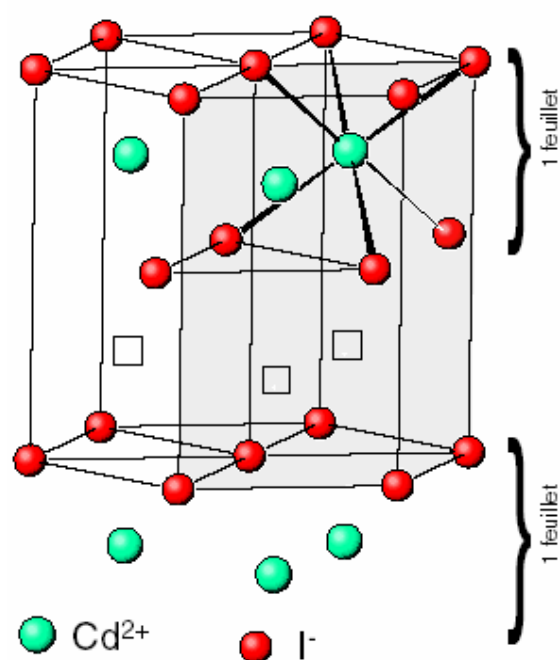
### 1- Structure $\text{CdI}_2$

Dans la structure de  $\text{CdI}_2$ , les ions  $\text{I}^-$  forment un empilement hexagonal compact et les ions  $\text{Cd}^{2+}$  occupent la moitié des sites octaédriques (un plan sur deux).

Chaque ion  $\text{I}^-$  est entouré par 3 ions  $\text{Cd}^{2+}$ , la pseud-maille hexagonale contient un seul motif  $\text{CdI}_2$ .

Parmi les composés qui cristallisent dans cette structure, on peut citer :

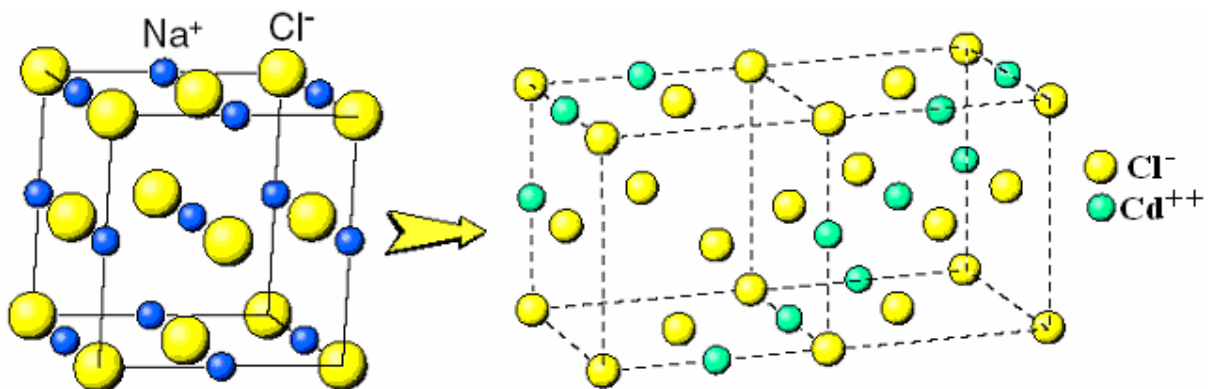
$\text{MI}_2$ ,  $\text{MBr}_2$  et  $\text{M(OH)}_2$  avec  $\text{M} = \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Co}$ .



### 2- Structure $\text{CdCl}_2$

Dans le chlorure de cadmium, les ions  $\text{Cl}^-$  forment un empilement CFC et les ions  $\text{Cd}^{2+}$  occupent la moitié des sites octaédriques (un plan sur deux perpendiculairement à l'axe  $\text{C}_3$ ).

La répulsion entre les plans de chlores non séparés par les plans de cadmium engendre une déformation rhomboédrique.



Les chlorures de  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  et  $\text{Mg}$  cristallisent dans la structure de type  $\text{CdCl}_2$ .

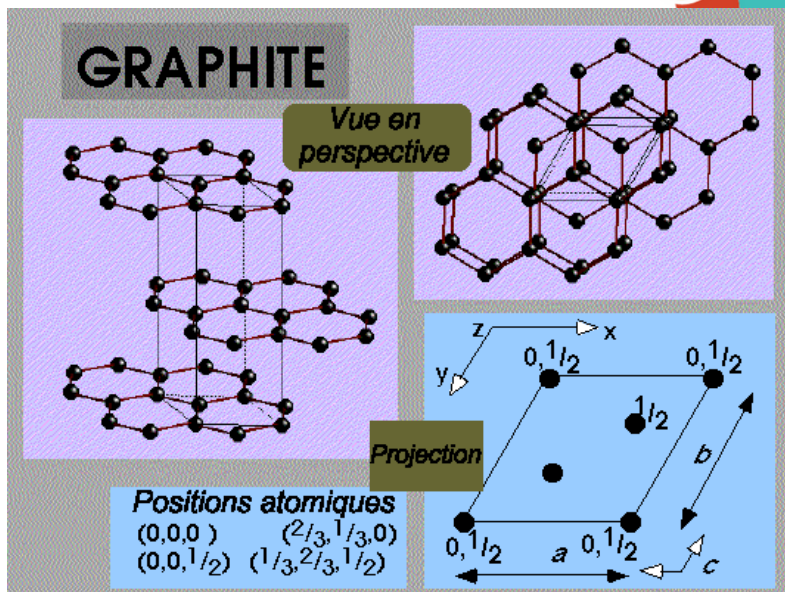
### 3- Structure du graphite

Le cristal est constitué par un empilement de plans (feuillets) de structure hexagonale, décalés les uns par rapport aux autres.

Dans un plan, chaque atome de carbone donne 3 liaisons  $\sigma$  ( $1,415 \text{ \AA}$ ) avec les voisins (hybridation  $sp^2$ ), ce qui laisse un électron  $\pi$  par atome de carbone délocalisé sur tout le plan. La présence de ces électrons  $\pi$  délocalisés confère au graphite des propriétés de conduction. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons de type van der Waals, ce qui est à l'origine du clivage facile du graphite.

- Carbone hybridé  $sp^2$
- structure bidimensionnelle
- Utilisé comme lubrifiant
- Conducteur électrique

Le nitrure de bore (BN) cristallise dans la même structure.



## D- LES STRUCTURES MOLECULAIRES

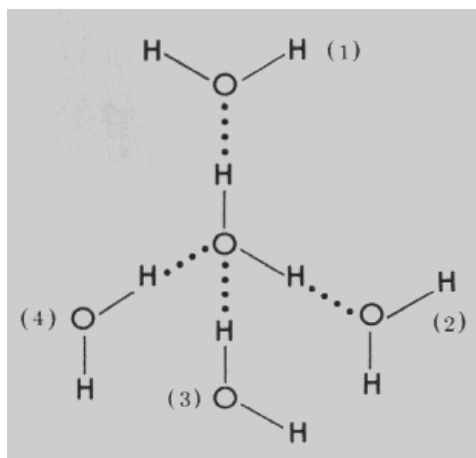
Les cristaux moléculaires sont constitués par des atomes ou des molécules, qui gardent leur identité dans le cristal, reliés par des liaisons faibles (van der Waals, hydrogène, ...).

### 1- La glace

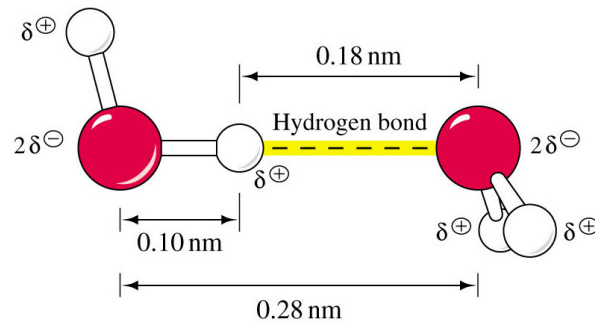
L'eau solide présente plusieurs variétés allotropiques. La cohésion des édifices est assurée par des liaisons hydrogène.

Dans cette structure, les atomes d'oxygène forment un empilement HC et occupent la moitié des sites tétraédriques.

Chaque atome d'oxygène est entouré de 4 autres atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. La distance entre deux atomes proches voisins est de  $2,76 \text{ \AA}$ . Ils sont séparés par un atome d'hydrogène. De ce fait, chaque atome d'oxygène est entouré par 4 atomes d'hydrogène : 2 dans la molécule d'eau de  $0,99 \text{ \AA}$  et 2 n'appartenant pas à la molécule à  $1,77 \text{ \AA}$  (liaison hydrogène).





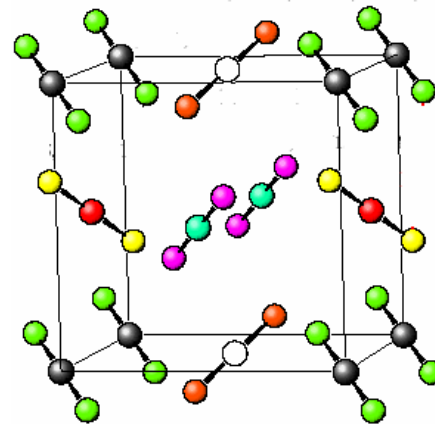


## 2- Le dioxyde de carbone (carboglâce)

Sous 1 atmosphère, le gaz carbonique se solidifie à  $-78^{\circ}\text{C}$ .

Il cristallise dans une structure CFC. Les centres de gravité des molécules linéaires de  $\text{CO}_2$  occupent les sommets et les centres des faces de la maille cubique.

Les 8 molécules des sommets sont parallèles entre elles. Sur deux faces opposées, elles sont parallèles 2 à 2. La cohésion du cristal est due à des interactions de type van der Waals.



## E- LES STRUCTURES COVALENTES

Les cristaux covalents correspondent à un assemblage d'atomes neutres mettant en commun des électrons pour former des liaisons covalentes, fortes et dirigées (hybridation). L'édifice ainsi obtenu correspond à une macromolécule qui se développe sur tout le cristal.

Ce type de structure est observé pour les composés constitués d'atomes d'électronégativités voisines.

### 1- Structure du carbone diamant

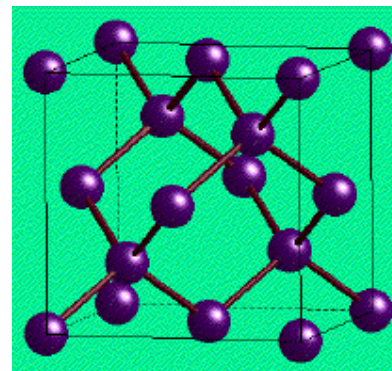
Le réseau est un CFC d'atomes de carbone dans lequel la moitié des sites tétraédriques sont occupés (cf :  $\text{ZnS}$  blende en remplaçant  $\text{Zn}$  et  $\text{S}$  par  $\text{C}$ ).

Dans cette structure, chaque atome de carbone est entouré tétraédriquement par 4 autres atomes distants de  $1,54 \text{ \AA}$ .

Contrairement au graphite, le diamant est un isolant (tous les électrons sont engagés dans des liaisons).

- ☐ Carbone hybridé  $\text{sp}^3$
- ☐ structure tridimensionnelle
- ☐ Dureté maximale
- ☐ Isolant électrique

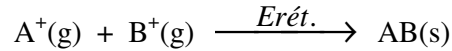
Exemple de composés de structure carbone diamant :  $\text{Si}$  et  $\text{Ge}$ .





## ENERGIE RETICULAIRE :

$E_{\text{rét.}}$  est l'énergie molaire standard de formation d'un solide à partir de ses ions gazeux .



$$E_{\text{rét.}} = E_{\text{coulombienne}} + E_{\text{répulsion}}$$

### Energie coulombienne (ou d'attraction) :

Soit un cation de charge  $(+Z^+e)$  à une distance  $r_i$  d'un anion de charge  $(-Z^-e)$  soumis au champ électrique crée par l'anion. Son énergie coulombienne est égale à :

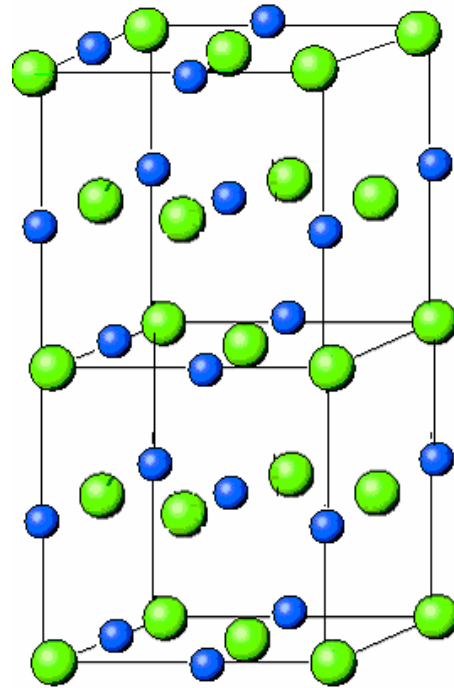
$$E_{\text{coul.}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2}{r_i}$$

Dans un cristal, un ion est soumis à l'interaction de l'ensemble des autres ions.

**Exemple** : cristal ce NaCl, avec  $Na^+$  au centre :

Ce  $Na^+$  est entouré de :

- \* 6  $Cl^-$  (centre des faces) à la distance  $r_1=a/2$
- \* 12  $Na^+$  (milieu des arêtes) à la distance  $r_2=a\sqrt{2}/2$
- \* 8  $Cl^-$  (sommets des cubes) à la distance  $r_3=a\sqrt{3}/2$
- \* 6  $Na^+$  (centre des six cubes adjacents) à la distance  $r_4=a\sqrt{4}/2$
- \* 24  $Cl^-$  (centre des faces des six cubes adjacents) à la distance  $r_5=a\sqrt{5}/2$
- \* 24  $Na^+$  (milieu des arêtes des six cubes adjacents) à la distance  $r_6=a\sqrt{6}/2$



Soit  $r_0$  la plus courte distance séparant un anion et un cation :  $r_0 = a/2$

$$r_1 = r_0 ; r_2 = r_0\sqrt{2} ; r_3 = r_0\sqrt{3} ; r_4 = r_0\sqrt{4} ; r_5 = r_0\sqrt{5} ;$$

$$r_6 = r_0\sqrt{6}$$

$$E_{\text{coul.}, Na^+} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ -6 \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2}{r_0} + 12 \frac{Z^+ \cdot Z^+ e^2}{r_0} / \sqrt{2} - 8 \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2}{r_0} / \sqrt{3} + 6 \frac{Z^+ \cdot Z^+ e^2}{r_0} / \sqrt{4} - 24 \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2}{r_0} / \sqrt{5} + 24 \frac{Z^+ \cdot Z^+ e^2}{r_0} / \sqrt{6} - \dots \right]$$

$$E_{\text{coul.}, Na^+} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2}{r_0} [6 - 12 Z^+/Z^- \sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6 Z^+/Z^- \sqrt{4} + 24/\sqrt{5} - 24 Z^+/Z^- \sqrt{6} + \dots]$$

Dans le cas des composées type AB,  $Z^+/Z^- = 1$  (même charge nette)

$$E_{\text{coul.}, Na^+} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2}{r_0} [6 - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6/\sqrt{4} + 24/\sqrt{5} - 24/\sqrt{6} + \dots]$$

$$E_{\text{coul.}, Na^+} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2}{r_0} M \text{ avec : } M = [6 - 12/\sqrt{2} + 8/\sqrt{3} - 6/\sqrt{4} + 24/\sqrt{5} - 24/\sqrt{6} + \dots]$$



$M$  est la constante de Madelung

	CsCl	NaCl	ZnS (blend)	ZnS (wurtzite)	CaF <sub>2</sub>
M	1,7627	1,7476	1,6381	1.641	5,039

Dans la structure NaCl, les anions Cl<sup>-</sup> forment un CFC analogue à celui des cations Na<sup>+</sup> :

$$E_{\text{coul. Cl}^-} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2}{r_0} M \quad E_{\text{coul. NaCl}} = \frac{1}{2} [E_{\text{coul. Na}^+} + E_{\text{coul. Cl}^-}]$$

Pour une mole de NaCl on multiplie par le nombre d'AVOGADRO,  $N$  :

$$E_{\text{coul. NaCl}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2 MN}{r_0}$$

### Energie de répulsion :

Cette énergie est déterminée de deux manières :

BORN-MAYER :  $E_{\text{rep.}} = B e^{-r/\rho}$  B et  $\rho$  sont des constantes

BORN-LANDE :  $E_{\text{rep.}} = \frac{B}{r^n}$  B et n sont des constantes

$$E_{\text{rét.}} = E_{\text{coul.}} + E_{\text{rép.}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2 MN}{r} + \frac{B}{r^n}$$

Cette fonction admet un minimum au point d'équilibre  $r = r_0$  (énergie minimum) et la dérivée de l'énergie est nulle.  $r_0$  étant la distance entre les ions les plus proches à l'équilibre :

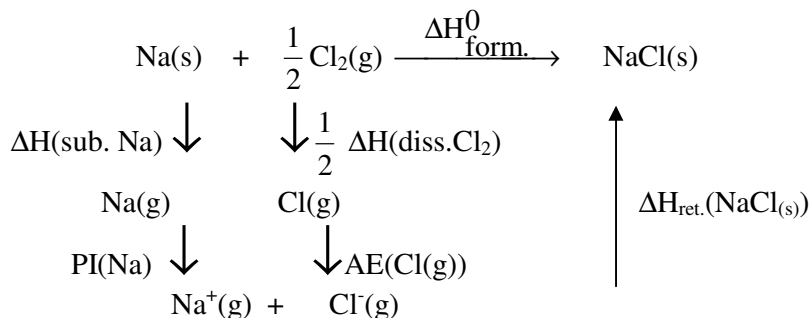
$$\left( \frac{dE_{\text{rét.}}}{dr} \right)_{r=r_0} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2 MN}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}}$$

$$\text{BORN-LANDE : } E_{\text{rét.}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2 MN}{r_0} \left[ 1 - \frac{1}{n} \right]$$

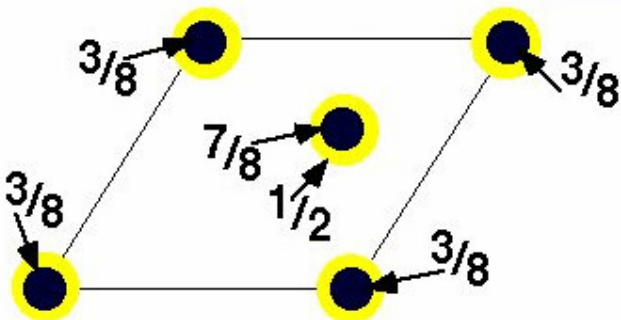
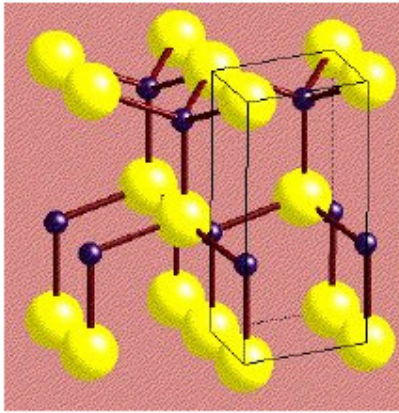
$$\text{BORN-MAYER : } E_{\text{rét.}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^+ \cdot Z^- e^2 MN}{r_0} \left[ 1 - \frac{\rho}{r_0} \right]$$

Pour NaCl,	Configuration de l'anion et du cation	n
Na <sup>+</sup> : structure électronique de Ne ; n=7	He	5
Cl <sup>-</sup> : structure électronique de Ar ; n=9	Ne	7
$n(\text{NaCl}) = \frac{7+9}{2} = 8$	Ar, Cu <sup>+</sup>	9
	Kr, Ag <sup>+</sup>	10
	Xe, Au <sup>+</sup>	12

L'énergie réticulaire peut être déterminée expérimentalement en effectuant le cycle thermodynamique de BORN-HABER.



$$\Delta H_{\text{ret. (NaCl(s))}} = \Delta H_{\text{form. (NaCl(s))}} - \Delta H_{\text{sub. (Na)}} - \text{PI(Na)} - \text{AE(Cl)} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{diss. (Cl}_2)}$$





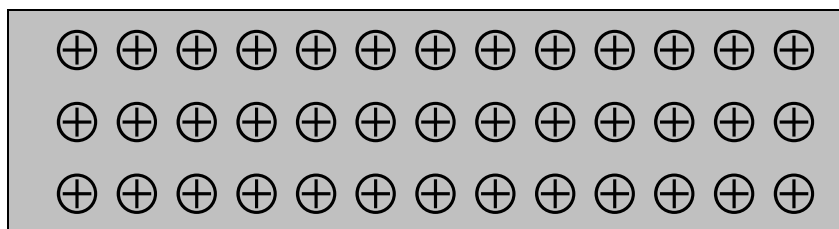
## Chapitre II

### Les cristaux métalliques

#### II-1- La liaison métallique

Les métaux à l'état solide sont constitués de cristaux dans lesquels la cohésion est assurée par une liaison d'un type particulier appelée liaison métallique.

Dans un cristal métallique les électrons de valence des atomes sont délocalisés dans tout le cristal. Le métal peut être considéré comme un réseau régulier d'ions positifs assimilés à des sphères tangentes, baignant dans le nuage de leurs électrons de valence. L'ensemble reste constamment neutre.



**Figure II-1- Section plane d'un réseau cristallin d'un métal**

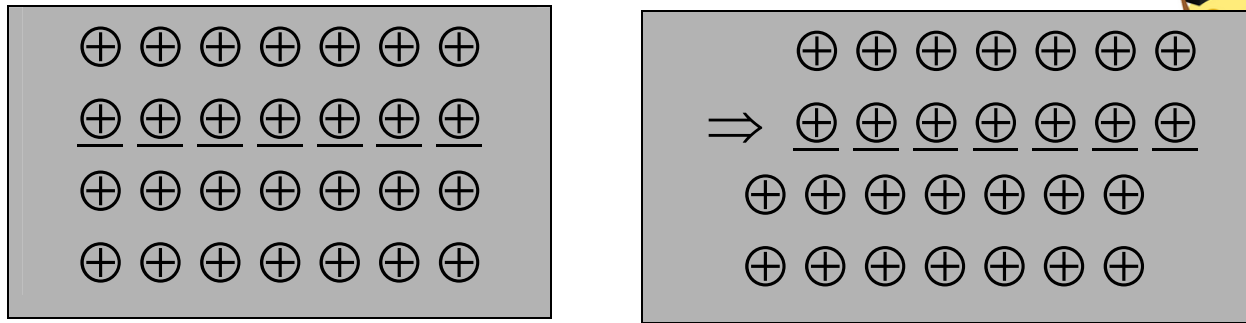
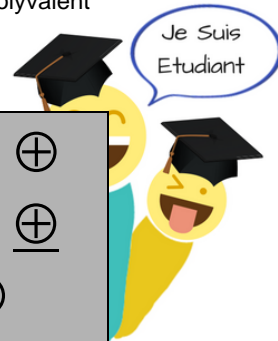
Ce modèle de liaison n'est pas dirigé; il permet d'interpréter un certain nombre de propriétés caractéristiques des métaux.

#### II-2- Propriétés physiques des métaux

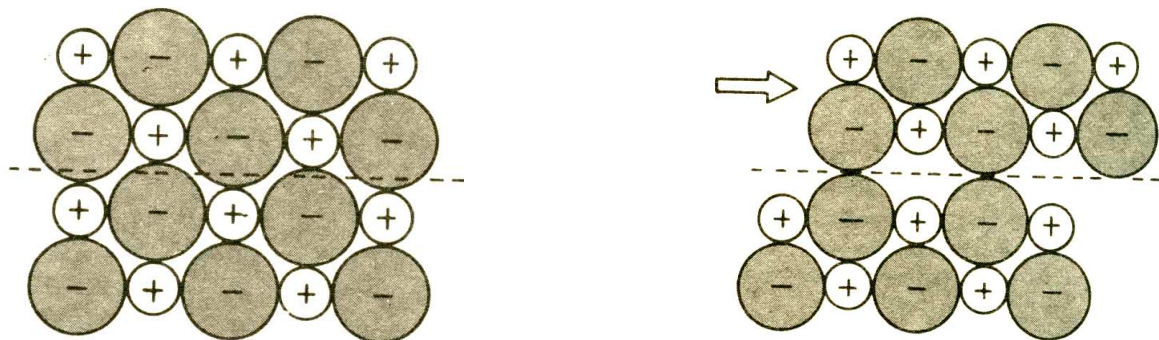
##### a) Propriétés mécaniques

La liaison métallique est moins rigide que la liaison covalente; les métaux peuvent être déformés sous l'action de forces extérieures. En effet, la liaison métallique n'est pas orientée puisque les électrons qui l'assurent ne sont pas localisés; les forces de cohésion qui s'exercent dans toutes les directions permettent donc le glissement des différentes couches d'atomes les unes sur les autres (ductilité, malléabilité....).

Les propriétés mécaniques d'un métal (malléabilité et ductilité) s'interprètent par la facilité de déplacement du cristal métallique le long d'un plan du réseau.



**Figure II-2- Déformation d'un cristal métallique le long d'un plan, sans qu'il résulte de puissantes forces répulsives**



**Figure II-3- Déformation d'un cristal ionique le long d'un plan, produisant de puissantes forces répulsives et une distorsion du réseau.**

## b) Propriétés thermiques

La grande conductibilité thermique des métaux est due au nuage électronique. Si le métal est chauffé en un point, l'agitation thermique des électrons se propage dans tout le métal provoquant ainsi une élévation de température des parties non chauffées.

## c) Propriétés optiques

Les métaux sont de bons réflecteurs de la lumière. Les électrons libres sont excités par le champ électromagnétique du rayon lumineux incident; par désexcitation ils réémettent les radiations lumineuses sans perte d'énergie (Argent, mercure...). Parfois ils absorbent certaines radiations lumineuses visibles: le cuivre et l'or absorbent le bleu, il apparaissent alors jaunes.

## d) Propriétés électriques

Les métaux sont d'excellents conducteurs de l'électricité. Une faible différence de potentiel provoque un courant d'électrons relativement important, ce qui entraîne un échauffement du métal.



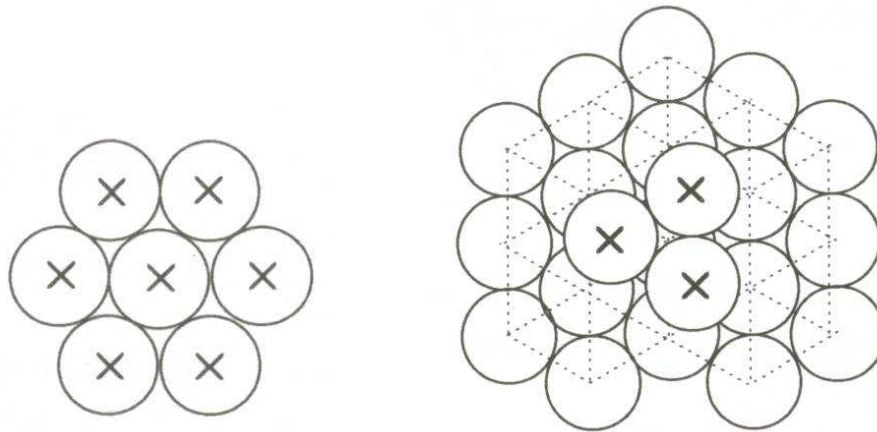
## II-3- Structures métalliques

La plupart des métaux présentent une structure cristalline qui permet de les assimiler à un assemblage compact ou semi-compact de sphères identiques. Il en résulte trois structures principales:

- cubique à faces centrées (assemblage compact)
- hexagonale compacte (assemblage compact)
- cubique centrée (assemblage semi-compact)

### II-3-1-Assemblages compacts

Les deux structures: cubique à faces centrées et hexagonale compacte correspondent à deux façons d'assembler dans l'espace des sphères de même rayon  $r$  de façon à occuper le minimum de place: le rapport du volume occupé par la matière au volume total ou compacité est alors maximal. On parle d'assemblages compacts.

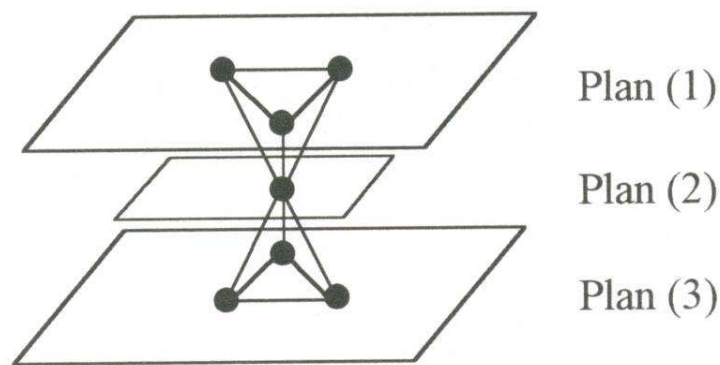


**Figure II-4- Assemblage compact de sphères identiques**

L'association la plus simple de sphères en contact dans un même plan montre que chaque sphère est en contact avec 6 voisines (figure II-4) et s'inscrit au centre d'un hexagone régulier de côté  $2r$ .

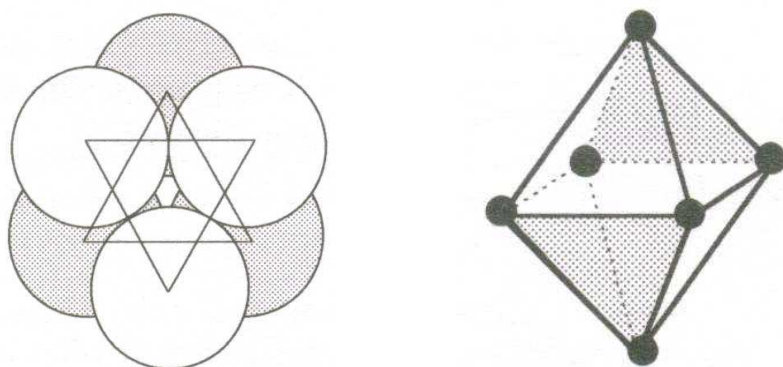
A l'intérieur d'une même couche A, les centres des sphères occupent les nœuds d'un réseau constitué de triangles équilatéraux. Ces plans se superposent les uns aux autres de façon à occuper le plus faible volume (figure II-4):

Si l'on superpose à la première couche A une deuxième couche B de sphères identiques, chaque sphère du plan supérieur B repose sur trois sphères du plan inférieur A, de façon à obtenir le système le plus compact possible. Ces quatre sphères forment les sommets d'un tétraèdre régulier de côté  $2r$  et délimitent une lacune appelée site tétraédrique. Réciproquement chaque sphère du plan inférieur est en contact avec trois sphères du plan supérieur.



**Figure II-5- Sites tétraédriques**

Si nous considérons 3 plans d'atomes (1) (2) et (3), un atome du plan médian (2) et ses proches voisins dans les plans (1) et (3) (figure II-5): il est en contact avec trois atomes du plan supérieur (1) et trois atomes du plan inférieur (3). Les atomes du plan (1) et (2) forment un site tétraédrique. Ceux des plans (2) et (3) forment un autre site tétraédrique. A chaque atome correspondent donc 2 sites tétraédriques. Si  $N$  est le nombre d'atomes appartenant au cristal, il y aura  $2N$  sites tétraédriques.



**Figure II-6- Site octaédrique**

Ce mode d'assemblage entraîne aussi l'existence de sites octaédriques délimités par six sphères appartenant à deux plans successifs: trois atomes du plan inférieur dont les centres constituent les sommets d'un triangle équilatéral et trois atomes du plan supérieur dont les centres forment les sommets d'un triangle équilatéral opposé au premier (figure II-6). L'ensemble des centres des six atomes sont les sommets d'un octaèdre régulier de côté  $2r$  (figure II-6). Il y a  $N$  sites octaédriques pour  $N$  atomes.



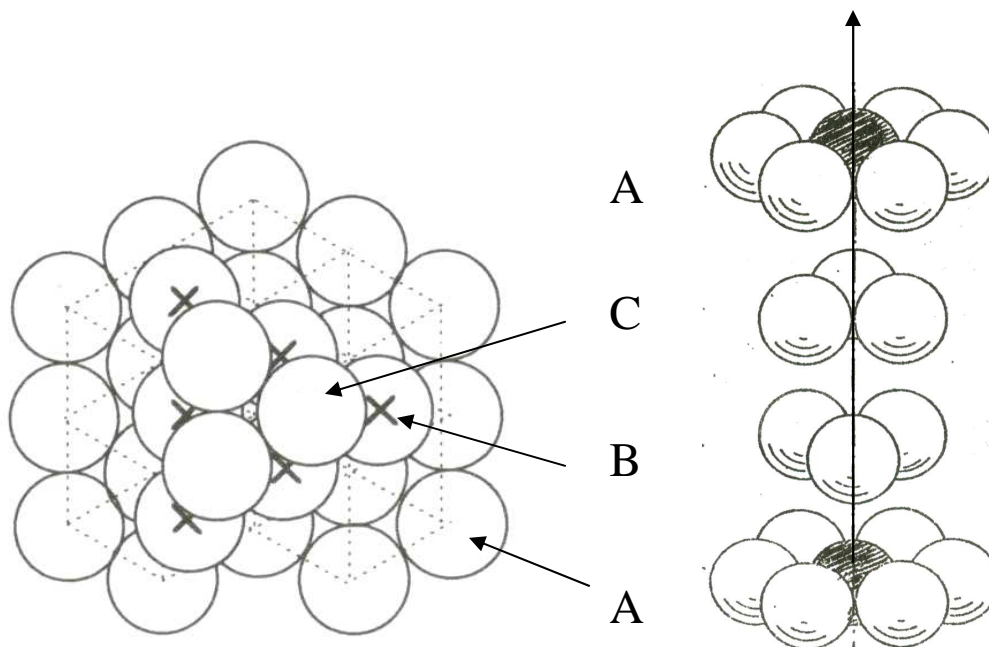


## II-3-2- Structures cubique à faces centrées et hexagonale compacte

L'assemblage compact donne deux types de structures: cubique à faces centrées ou hexagonale compacte. Ces deux empilements ne diffèrent que par le mode de superposition des plans successifs. Nous avons vu la superposition de deux plans successifs A et B. A ces deux plans on peut ajouter une troisième couche C de deux façons différentes :

### a) Structure cubique à faces centrées (CFC)

La 3<sup>ème</sup> couche C est telle que les sphères qui la constituent se placent dans les creux de la couche B et se projettent verticalement sur les creux de la couche A (figure II-7). Les couches se succèdent selon la séquence ABCABC...

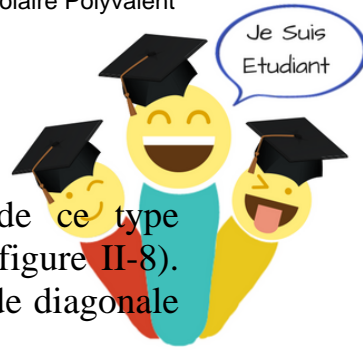


**Figure II-7- Empilement cubique à faces centrées**

### Coordinnence

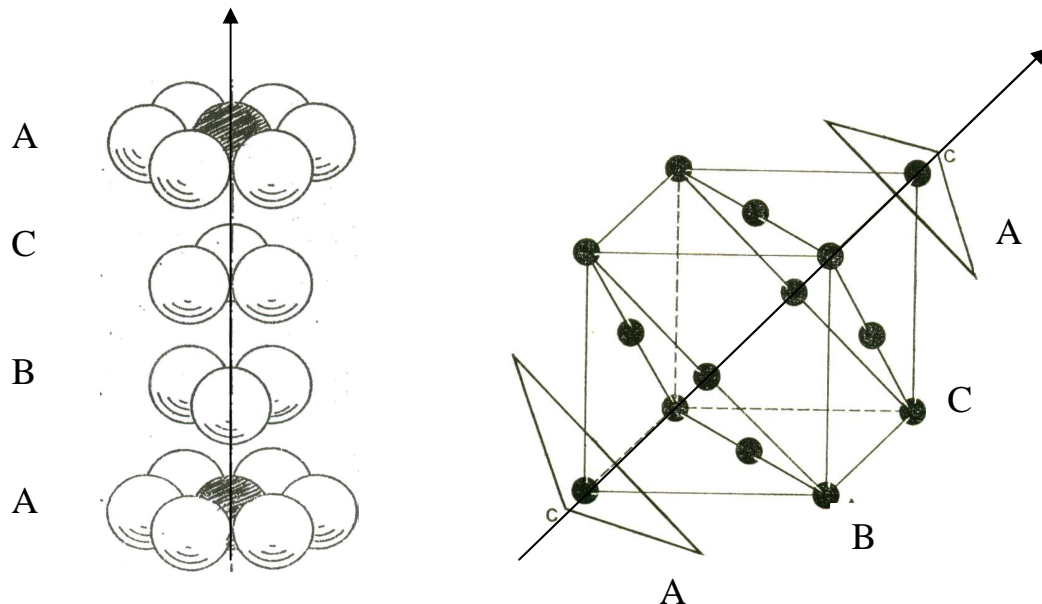
Dans ce type d'empilement chaque sphère est en contact avec 12 sphères voisines, 6 dans le même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur.

Cette coordinnence est la plus élevée possible pour des sphères de même rayon, elle est caractéristique des empilements compacts.



## Maille cubique à faces centrées

La maille qui permet de décrire la structure résultant de ce type d'empilement est un cube à faces centrées défini par son arête  $a$  (figure II-8). Les couches A, B, C,...se succèdent perpendiculairement à la grande diagonale du cube, celle-ci représente la direction d'empilement.



**Figure II-8- Succession des plans ABC dans la maille CFC**

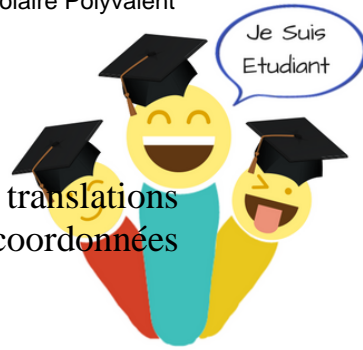
Multiplicité de la maille:  $M = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 1 + 3 = 4$

## Positions des atomes et coordonnées réduites

\* positions des atomes

Une maille cubique à faces centrées contient des atomes aux huit sommets du cube et aux centres des six faces. Les coordonnées géométriques (XYZ) correspondant à ces positions sont:

- (000) (a00) (0a0) (00a) (aa0) (a0a) (0aa) (aaa)
- ( $a/2$   $a/2$  0) ( $a/2$  0  $a/2$ ) (0  $a/2$   $a/2$ )
- ( $a/2$   $a/2$  a) ( $a/2$  a  $a/2$ ) (a  $a/2$   $a/2$ )



\* coordonnées réduites (voir chapitre I)

Les huit sommets du cube étant équivalents par les translations périodiques du réseau leurs positions sont identifiées par les seules coordonnées réduites: (000).

Les centres de deux faces parallèles du cube sont également équivalents par les translations du réseau. Par conséquent les coordonnées qui permettent d'identifier leurs positions se réduisent à: (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2).

Les coordonnées réduites (xyz) nécessaires à identifier l'ensemble des positions des atomes d'un réseau CFC sont donc:

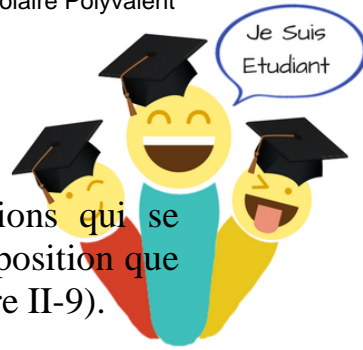
- (000)
- (1/2 1/2 0) (1/2 0 1/2) (0 1/2 1/2)

### Compacité

$$C = \frac{n \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

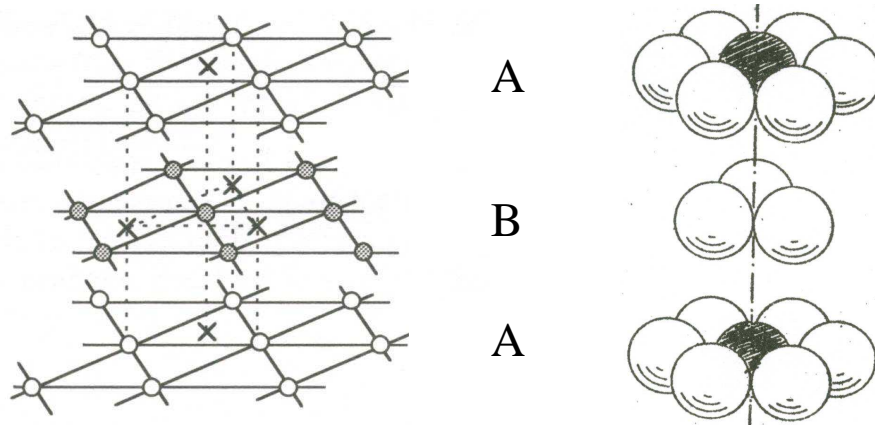
$$\text{avec } a = 2r\sqrt{2}$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$



## b) Structure hexagonale compacte (HC)

Les sphères de la nouvelle couche C occupent des positions qui se projettent sur les sphères de la couche A. Le plan C a la même composition que le plan A ce qui correspond à l'alternance des plans AB, AB... (Figure II-9).



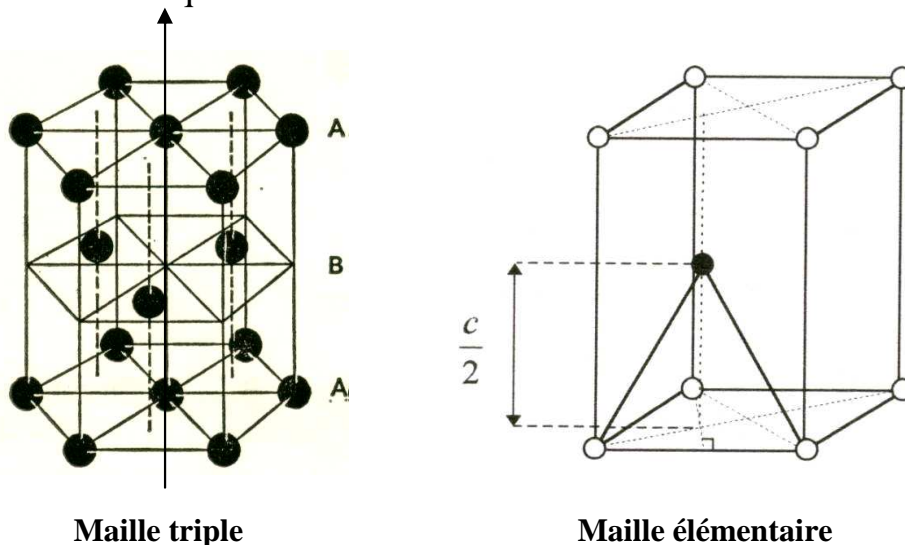
**Figure II-9- Empilement hexagonal compact**

### Coordination

Chaque sphère est en contact avec 12 sphères voisines, 6 dans le même plan, 3 dans le plan inférieur et 3 dans le plan supérieur.

### Maille hexagonale

La maille utilisée pour décrire la structure hexagonale compacte peut être considérée soit comme un prisme droit à base hexagonale soit comme un prisme droit à base losange (1/3 du premier prisme) (figure II-10) définies par les paramètres  $a$  et  $c$  tels que  $c/a = 1.633$ .



**Figure II-10- Mailles hexagonales**



## Positions des atomes et coordonnées réduites

\* positions atomiques

La maille élémentaire hexagonale compacte contient des atomes aux huit sommets et un atome à l'intérieur. Les coordonnées géométriques (XYZ) de ces atomes sont:

- (000) (a00) (0a0) (00c) (aa0) (a0c) (0ac) (aac)
- $(2a/3 \ a/3 \ c/2)$  ou  $(a/3 \ 2a/3 \ c/2)$

\* coordonnées réduites (voir chapitre I)

Les huit positions atomiques correspondant aux huit sommets de la maille élémentaire sont équivalentes par les translations périodiques du réseau. Seules les coordonnées du sommet pris comme origine: (000) sont utilisées pour représenter ces huit positions.

Les coordonnées réduites (xyz) des atomes dans une structure hexagonale compacte sont donc: (000)  $(2/3 \ 1/3 \ 1/2)$  [ou  $(1/3 \ 2/3 \ 1/2)$ ]

## Multiplicité des deux mailles

\* Maille triple:  $M = 2 \times 1/2 + 3 \times 1 + 12 \times 1/6 = 6$

\* Maille élémentaire:  $M = 4 \times 1/12 + 4 \times 1/6 + 1 = 2$

## Compacité

$$C = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{V_{\text{maille}}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^2 c \sin 120^\circ}$$

$$\text{avec } a = 2r \text{ et } \frac{c}{a} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}}$$

$$C = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.74$$

## **c) Exemples de métaux cristallisant dans ces structures**

- Be, Hg, Ca, Zn, Cd, La... cristallisent avec une structure hexagonal compact.
- Al, Cu, Ag, Au, Pb, Pt, Feγ... présentent une structure cubique à faces centres.
- Co, Ni...présentent deux variétés allotropiques l'une hexagonal compact et l'autre cubique à faces centres.

Les deux structures hexagonale compact et cubique à faces centrées sont très proches. La différence des énergies correspondant à ces deux structures est très faible d'où parfois le phénomène d'allotropie. C'est la structure CFC qui correspond à l'énergie la plus grande.



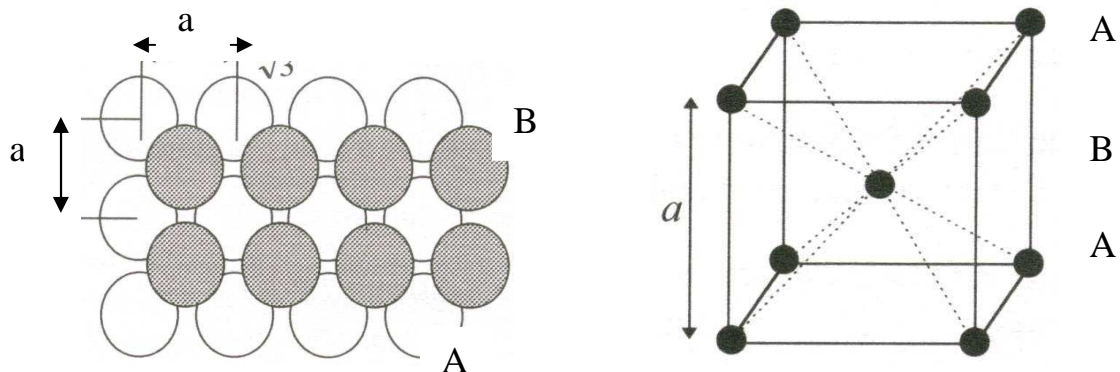


### II-3-3 Assemblage semi compact: la structure cubique centrée (CC)

Dans cette structure, les sphères d'un même plan sont disposées de sorte que leurs centres constituent les sommets d'un carré de côté  $a$  (figure II-11).

Un second plan est obtenu en plaçant une sphère dans chaque espace libre laissé entre les sphères de la première couche. Le troisième plan est identique au premier, ce qui donne la succession semi compacte des plans AB, AB,...

#### Maille cubique centrée



**Figure II-11- Assemblage semi-compact de sphères identiques**

La maille représentant cette empilement est cubique centrée (figure II-11). Les sphères sont tangentes le long d'une diagonale du cube.

#### Coordinance

Dans cet empilement chaque particule est en contact avec 8 autres voisines. La coordinnence est donc égale à 8.

Multiplicité de la maille:  $M = 8 \times 1/8 + 1 = 2$

#### Coordonnées réduites

Les coordonnées réduites (xyz) nécessaires à identifier l'ensemble des positions atomiques d'un réseau CC sont: (000) (1/2 1/2 1/2)

Compacité:  $C = \frac{2 \times 4/3 \pi r^3}{a^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0.68$  (avec  $a = 4r/\sqrt{3}$ )

\* La compacité de cette structure est inférieure à celle des systèmes précédents.

#### **Exemples de métaux cristallisant dans ce type structural**

Li, Na, Rb, Cs, Ba, Fe $\alpha$ , Mo, Zn, W...



## II-4- Insertion dans les réseaux

L'existence d'interstices vides dans les cristaux métalliques permet d'envisager l'insertion d'atomes plus petits: on obtient ainsi des composés d'insertion comme les alliages métalliques. Un exemple très important est l'alliage fer-carbone (fontes et aciers): l'insertion du carbone permet de modifier les propriétés mécaniques du fer.

Cette insertion est possible dans tous les types de réseaux, nous allons étudier les conditions d'insertion dans les deux types de réseaux compacts: hexagonal compact et cubique à faces centrées.

### II-4-1- Conditions d'insertion dans une structure CFC

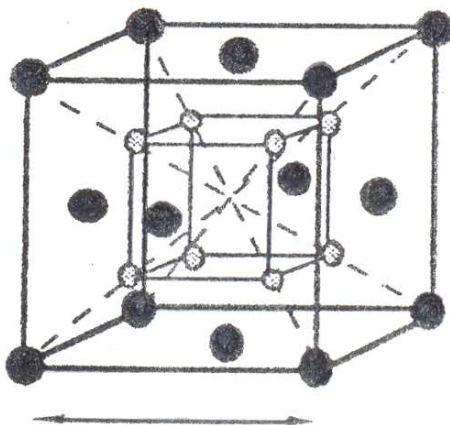
#### Coordonnées réduites des sites tétraédriques et octaédriques

\* Une maille cubique à faces centrées comporte huit sites tétraédriques correspondant aux centres des huit petits cubes d'arêtes  $a/2$  (Figure II-12). Les coordonnées réduites de ces sites sont:

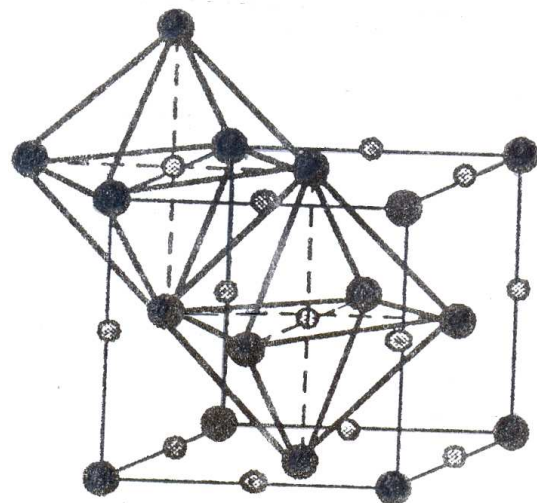
$(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$   $(3/4 \ 1/4 \ 1/4)$   $(1/4 \ 3/4 \ 1/4)$   $(3/4 \ 3/4 \ 1/4)$   
 $(1/4 \ 1/4 \ 3/4)$   $(3/4 \ 1/4 \ 3/4)$   $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$   $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$

\* La maille CFC comporte quatre sites octaédriques: un au centre du cube et trois aux milieux des arêtes (Figure II-12). Les coordonnées réduites de ces sites sont :

$(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$   
 $(1/2 \ 0 \ 0)$   $(0 \ 1/2 \ 0)$   $(0 \ 0 \ 1/2)$



sites tétraédriques



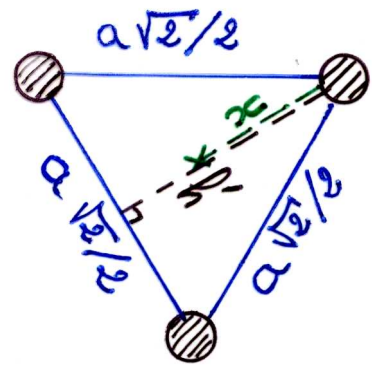
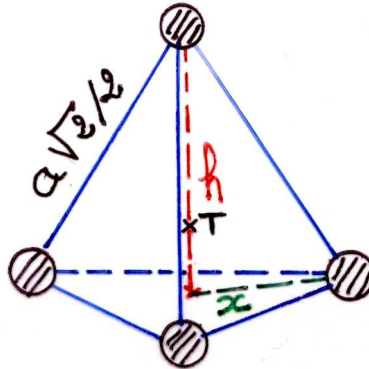
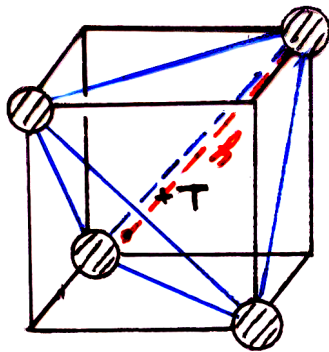
sites octaédriques

**Figure II-12- ○: Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la maille élémentaire CFC**



## Conditions d'insertion

\* Soit  $r_T$  le rayon maximal de l'atome T que l'on peut insérer dans un site tétraédrique d'une structure CFC cad au centre de gravité du tétraèdre délimité par les 4 atomes:



$$\leftarrow \frac{a}{2} \rightarrow$$

Soient  $h$  la hauteur du tétraèdre et  $h'$  la hauteur du triangle équilatéral représentant chacune une des 4 faces du tétraèdre.

$$r_T + r = \frac{3h}{4} \quad (1)$$

$$h^2 + x^2 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \frac{a^2}{2} \quad (2)$$

$$x = \frac{2h'}{3} \quad (3)$$

$$h'^2 + \left(\frac{1}{3} \frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 = \left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 \quad (4) \Rightarrow h' = \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \quad (5)$$

$$(3) + (5) \Rightarrow x = \frac{2}{3} \frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (6)$$

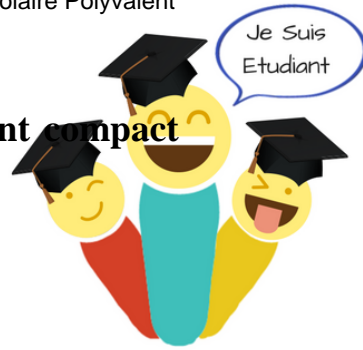
$$(2) + (6) \Rightarrow h^2 + x^2 = h^2 + \frac{a^2}{6} = \frac{a^2}{2} \Rightarrow h = \frac{a\sqrt{3}}{3} \quad (7)$$

$h$  correspond donc à un tiers de la diagonale du cube d'arête  $a$ .

$$(1) + (7) + (a\sqrt{2} = 4r) \Rightarrow r_T = 0.225r \text{ ou } r_T / r = 0.225$$

\* Soit  $r_O$  le rayon maximal de l'atome O que l'on peut insérer dans un site octaédrique d'une structure CFC cad au centre du carré, de côté  $a\sqrt{2}/2$ , formé par 4 des 6 atomes formant l'octaèdre:

$$r_O + r = a/2 \text{ avec } a\sqrt{2} = 4r \Rightarrow r_O = 0.414r \text{ ou } r_O / r = 0.414$$



**d'où les conditions géométriques d'insertion dans un empilement compact CFC sans déformation du réseau:**

**\* En site tétraédrique:  $r_T / r \leq 0.225$**

**\* En site octaédrique:  $r_O / r \leq 0.414$**

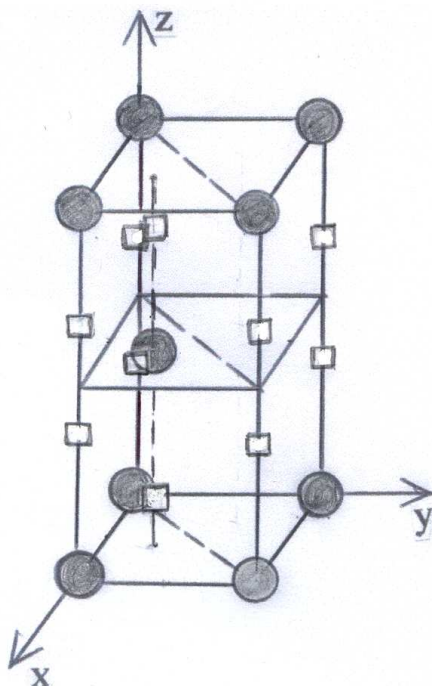
## **II-4-2- Conditions d'insertion dans une structure HC**

### Coordonnées réduites des sites tétraédriques et octaédriques

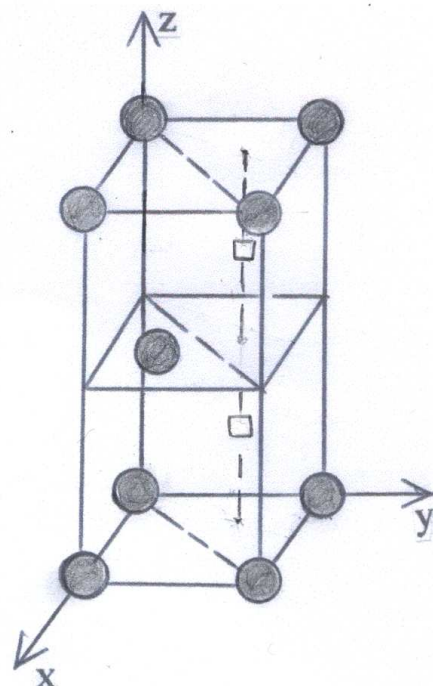
\* Dans la maille élémentaire HC il y a quatre sites tétraédriques (Figure II-13) dont les coordonnées réduites sont:

$(2/3 \ 1/3 \ 1/8) \ (2/3 \ 1/3 \ 7/8) \ (0 \ 0 \ 3/8) \ (0 \ 0 \ 5/8)$

\* La maille élémentaire HC contient deux sites octaédriques (Figure II-3) dont les coordonnées réduites sont:  $(1/3 \ 2/3 \ 1/4) \ (1/3 \ 2/3 \ 3/4)$



**Sites tétraédriques**



**Sites octaédriques**

**Figure II-13**

**□ : Positions des sites tétraédriques et octaédriques dans la maille élémentaire HC**



### Conditions d'insertion

\* Soit un atome T susceptible d'être inséré dans un site tétraédrique. Cet atome occuperait le centre de gravité du site et serait tangent aux 4 atomes de rayon  $r$  situés aux sommets du tétraèdre de la hauteur  $h = c/2$ .

Le rayon maximal  $r_T$  de cet atome serait donc tel que:

$$r_T + r = \frac{3h}{4} \quad \text{et} \quad h = \frac{c}{2} \quad \Rightarrow \quad r_T + r = \frac{3c}{8}$$

$$\text{avec } a = 2r \quad \text{et} \quad \frac{c}{a} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{3}} \quad \Rightarrow \quad r_T = 0.225r \quad \text{ou} \quad r_T / r = 0.225$$

\* De même si un atome O peut s'insérer dans un site octaédrique sans déformer la structure, il occuperait le centre de gravité du site c'est-à-dire le centre du carré de côté  $a$  délimité par 4 des 6 atomes formant l'octaèdre. Le rayon maximal  $r_O$  de l'atome à insérer doit être au maximum tel que:

$$r_O + r = a\sqrt{2} / 2$$

$$\text{avec } a = 2r \quad \Rightarrow \quad r_O = 0.414r \quad \text{ou} \quad r_O / r = 0.414$$

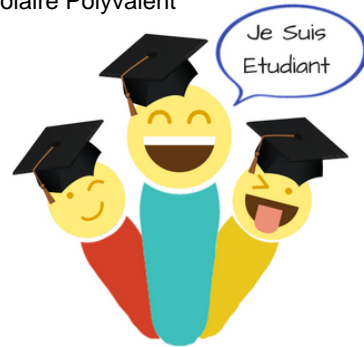
**d'où les conditions d'insertion dans une structure HC sans déformation du réseau:**

**\* En site tétraédrique:  $r_T / r \leq 0.225$**

**\* En site octaédrique:  $r_O / r \leq 0.414$**

**Rq:** les conditions d'insertion sont les mêmes pour les deux types d'empilement compact: CFC et HC.





## Les structures dans les solides ioniques

### I. Introduction

Dans les solides ioniques, la cohésion est assurée par les forces électrostatiques entre les ions de charges opposées. Chaque ion tend à être entouré par le maximum d'ions de charges opposées. Un ion est entouré par un nombre d'ion qui lui permet une stabilité géométrique. Donc plus l'ion est volumineux, plus le nombre d'ions qui l'entourent est important.

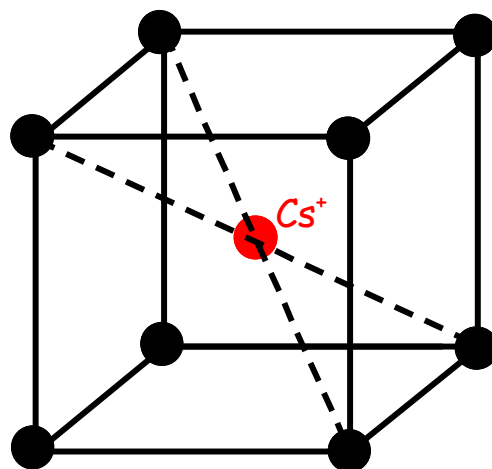
### II. Structures simples des solides ioniques

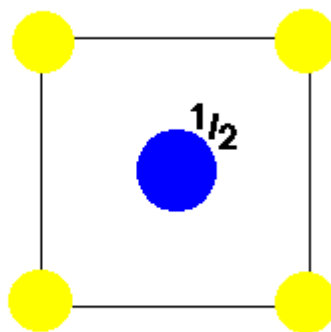
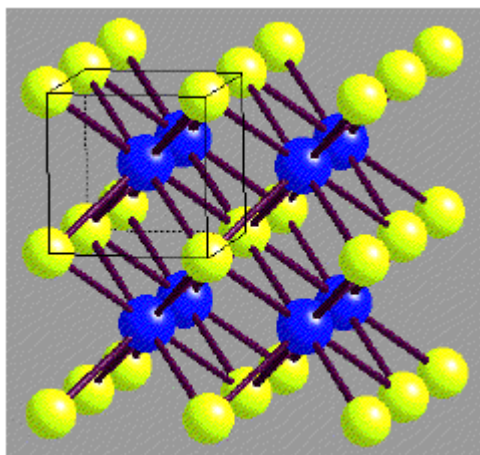
#### II.1. Structure de type chlorure de Cesium CsCl

##### 1. Description de la structure

- La maille élémentaire est cubique
- Les ions  $\text{Cl}^-$  constituent un réseau cubique, ils occupent les 8 sommets du cube
- Les ions  $\text{Cs}^+$  occupent à leur tour une maille cubique simple.
- Le réseau CsCl correspond à l'interpénétration des deux réseaux simples de  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$

Le choix de l'origine est arbitraire, par conséquent on peut considérer la maille CsCl comme étant un cube avec des ions  $\text{Cs}^+$  aux 8 sommets et l'ion  $\text{Cl}^-$  au centre de ce cube





## 2. Coordonnées réduites et coordinence

Les huit sommets étant équivalents d'où une seule position (0,0,0)

Au centre le  $\text{Cs}^+$  a pour coordonnées  $(1/2, 1/2, 1/2)$

Chaque ion occupe un site entouré de huit ions de charge opposée, on dit que la structure est de type [8,8]

## 3. Nombre de motif, Masse volumique et compacité

Un atome au sommet compte pour  $1/8$ , et l'atome au centre compte pour 1, donc nous avons une molécule de CsCl par maille

Masse volumique  $\rho = \frac{Z \cdot M}{\eta \cdot V}$

$Z$ =nombre de motif,  $M$ = masse molaire,  $\eta$ =nombre d'avogadro et  $V$ =volume de la maille

Compacité  $\sigma$ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

$$\sigma = \frac{Z \cdot \frac{4}{3} \pi (r^+ + r^-)^3}{V} \cdot 100$$

$Z$ = nombre de motif par maille

$V$ = volume de la maille

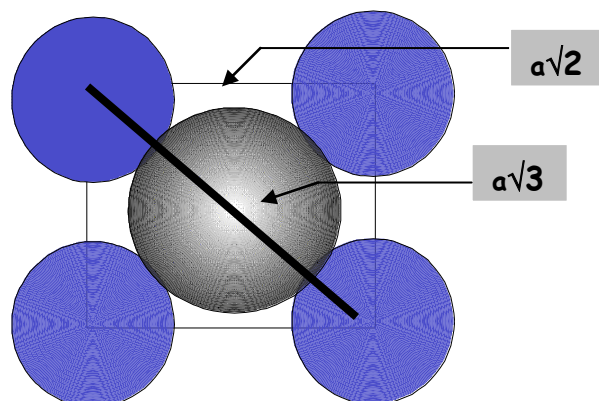
## 4. Condition de stabilité géométrique

l'étude de rapport  $r^+/r^-$  permet de déterminer le domaine de stabilité géométrique. Dans la figure ci dessous, suivant la grande diagonale

$$2r^+ + 2r^- = a\sqrt{3} \text{ et } a \geq 2r^-$$

$$2r^+/2r^- + 1 = a\sqrt{3}/2r^-$$

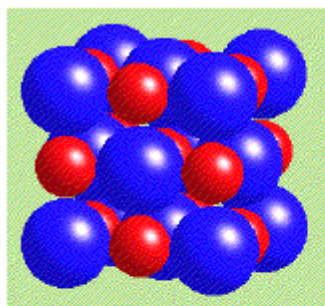
$$2r^+/2r^- + 1 \geq \sqrt{3} - 1 \text{ donc } 1 \geq r^+/r^- \geq \sqrt{3} - 1$$



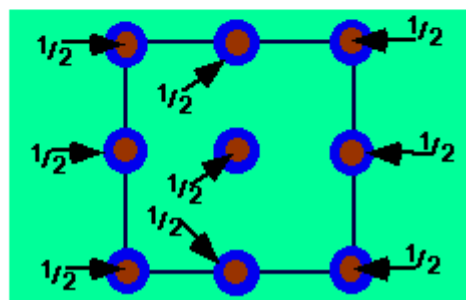
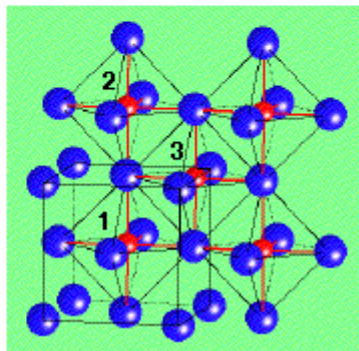
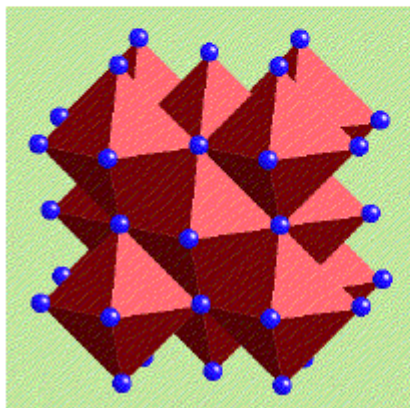
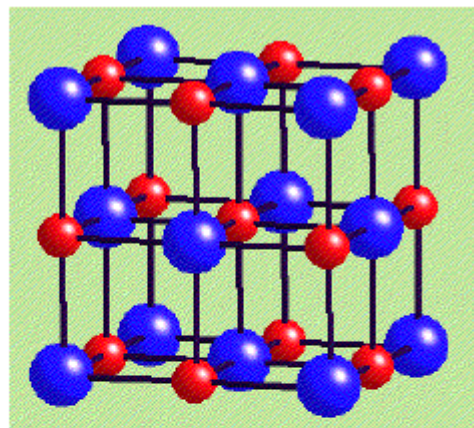
## II.2. Structure de type chlorure de sodium

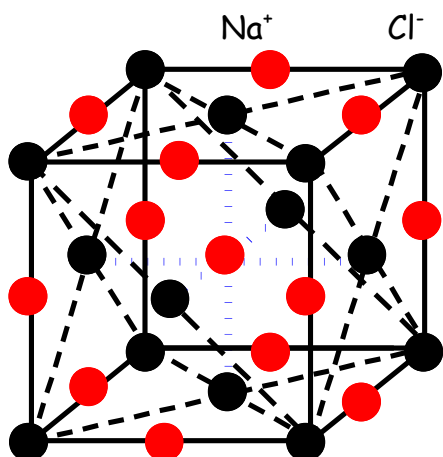
### 1. Description de la structure

La maille élémentaire est cubique. Les ions forment un cubique à faces centrées noté CFC, c-à-d les ions  $\text{Cl}^-$  occupent les sommets et les centres des faces. Les ions  $\text{Na}^+$  occupent les milieux des arêtes et le centre du cube



**NaCl**





## 2. Coordonnées réduites et coordinence

$\text{Cl}^-$  :  $(0,0,0)$ ,  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$ ,  $(0, 1/2, 1/2)$

$\text{Na}^+$  :  $(1/2, 0, 0)$ ,  $(0, 1/2, 0)$ ,  $(0, 0, 1/2)$ ,  $(1/2, 1/2, 1/2)$

Chaque ion  $\text{Na}^+$  est entouré par six autres ions de charge opposée et vice versa, on dit que les ions  $\text{Na}^+$  occupent les sites octaédriques

## 3. Motif cristallin, masse volumique et compacité

$$\text{Cl}^- : 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{Na}^+ : 12 \cdot \frac{1}{4} + 1 = 4$$

Donc nous avons  $4 \cdot \text{NaCl}$

Masse volumique  $\rho = \frac{Z \cdot M}{\eta \cdot V}$

$Z$ =nombre de motif,  $M$ = masse molaire,  $\eta$ =nombre d'avogadro et  $V$ =volume de la maille

Compacité  $\sigma$ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

$$\sigma = \frac{Z \cdot \left(\frac{4}{3}\pi(r^+ + r^-)\right)^3}{V} \cdot 100$$

$Z$ = nombre de motif par maille

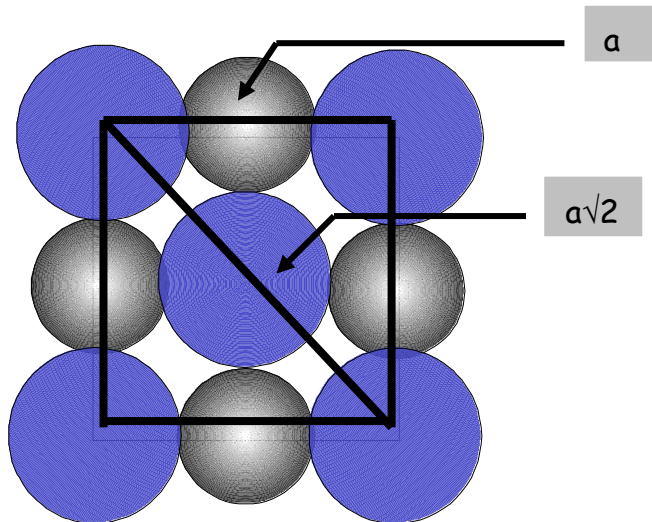
$V$ = volume de la maille

#### 4. Condition de stabilité géométrique

sur un face carrée de longueur  $a$  (paramètre de la maille)

les ions de charge opposées se touchent sur l'arrête du cube  $2r^+ + 2r^- = a$

les ions de même charge se repoussent sur la petite diagonale  $4r^- \leq a\sqrt{2}$



nous avons alors des précédentes relations  $r^+/r^- \geq \sqrt{2} - 1 = 0.414$

la limite supérieure est imposé par l'existence de la structure CsCl

$$0.732 \geq r^+/r^- \geq 0.414$$

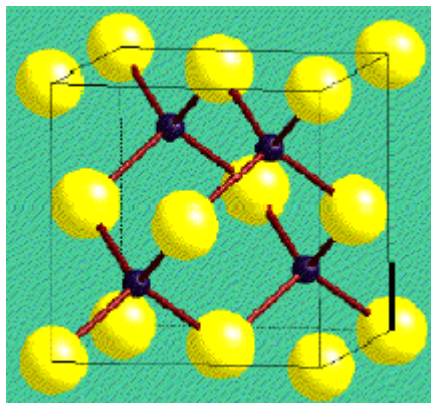
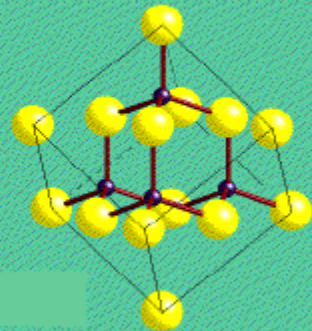
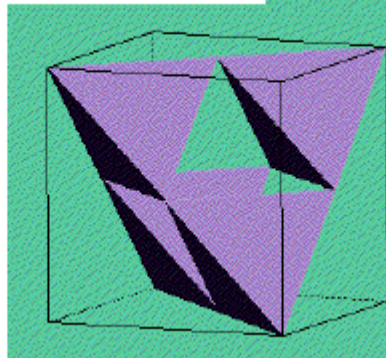
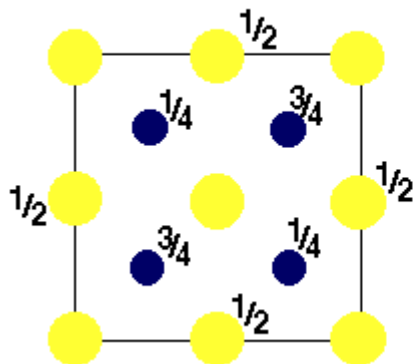
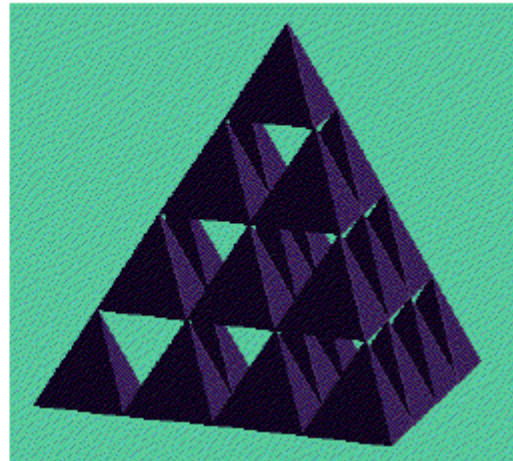
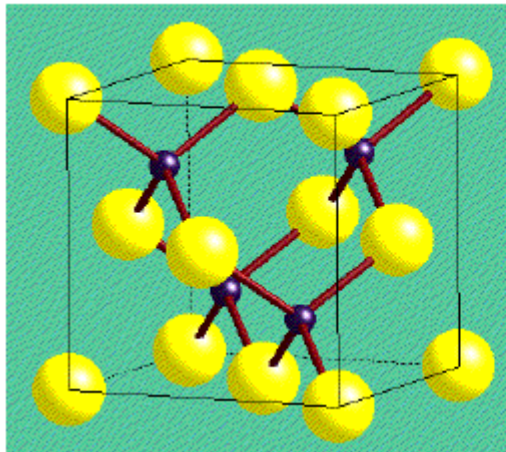




### II.3. Structure de type ZnS blende

#### 1. Description de la structure

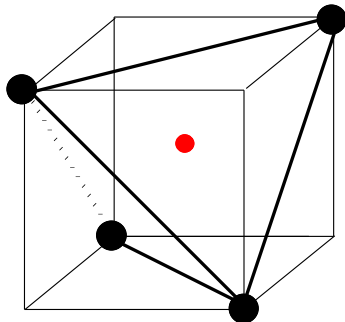
La maille est cubique; les ions  $S^{2-}$  constituent un réseau CFC et les ions  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des centres des cubes d'arêtes  $a/2$



### **Zinc Blende ZnS**

Un réseau diamant  
d'atomes de  
Zn et S alternés

On peut considérer la maille comme un ensemble de maille cubique dont la moitié des sommets sont occupés par les atomes de  $S^{2-}$ . Le centre de ces mailles est occupé par les atomes de  $Zn^{2+}$



## 2. Coordonnées réduites

$S^{2-}$  : (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2)

$Zn^{2+}$  : (1/4, 1/4, 1/4); (3/4, 3/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 1/4);

## 3. Motif cristallin, masse volumique et compacité

$S^{2-}$ : Réseau CFC, donc 4  $S^{2-}$

$Zn^{2+}$ : 4 atomes à l'intérieur, chacun comptant pour 1, donc 4 atomes

Nous avons alors 4 ZnS par maille

Masse volumique  $\rho = \frac{Z \cdot M}{\eta \cdot V}$

Z=nombre de motif, M= masse molaire,  $\eta$ =nombre d'avogadro et V=volume de la maille

Compacité  $\sigma$ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

$$\sigma = \frac{Z \cdot (4/3)\pi(r^+ + r^-)}{V} \cdot 100$$

Z= nombre de motif par maille

V= volume de la maille

## 4. Condition de stabilité géométrique

Les ions de charge opposées se touchent sur la grande diagonale, donc  $r^+ + r^- = (a\sqrt{3})/4$ , et  $2r^- < (a\sqrt{2})/2$

On retrouve alors  $r^+/r^- \geq 0.225$

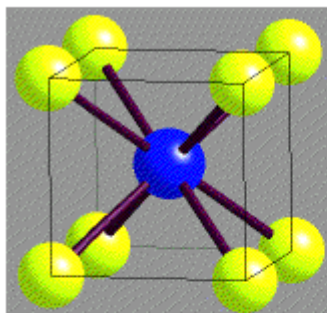
Le domaine de stabilité de ZnS est limité par celui de NaCl d'où

$$0.414 \geq r^+/r^- \geq 0.225$$



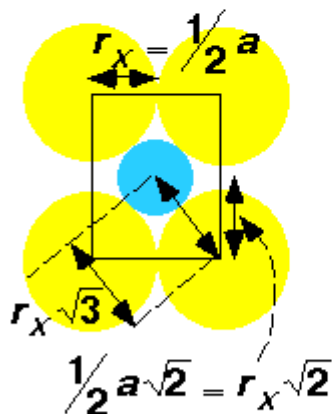
## Les limites des rapports de rayons

**CsCl 8:8**



Maille

Côté de  
Maille:  $a$

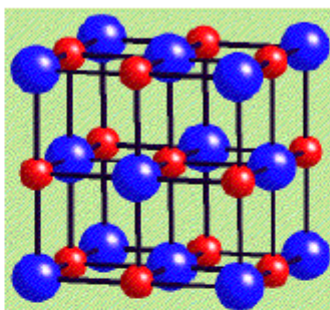


$$r_M + r_X = r_X\sqrt{3}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{3} - 1$$

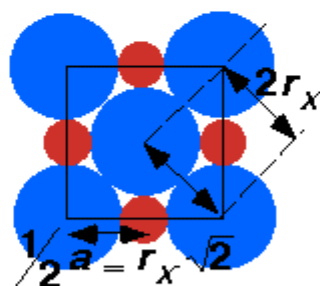
$$= 0.732$$

**NaCl 6:6**



Maille

Diagonale de  
face:  $a\sqrt{2}$

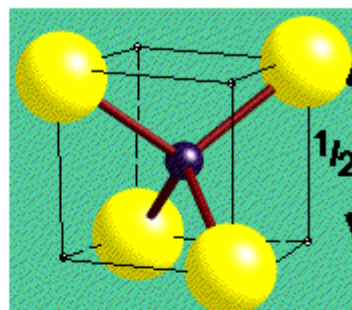


$$r_M + r_X = r_X\sqrt{2}$$

$$r_M / r_X = \sqrt{2} - 1$$

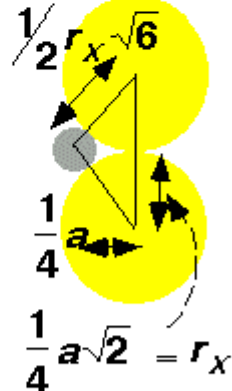
$$= 0.414$$

**ZnS 4:4**



1/8 de maille

Diagonale de  
maille:  $a\sqrt{3}$



$$r_M + r_X = \frac{1}{2}r_X\sqrt{6}$$

$$r_M / r_X = \frac{1}{2}\sqrt{6} - 1$$

$$= 0.225$$

0.225

ZnS<sub>blende</sub>

0.414

NaCl

0.732

CsCl

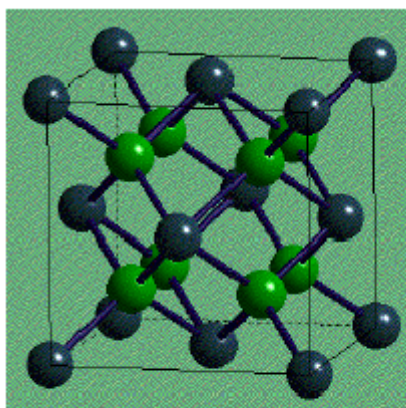
1



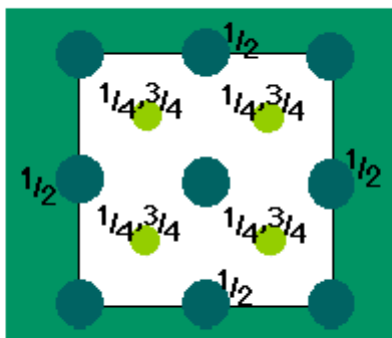
## II.4. Structure de type Fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) et antifuorine ( $\text{K}_2\text{O}$ )

### 1. Description de la structure

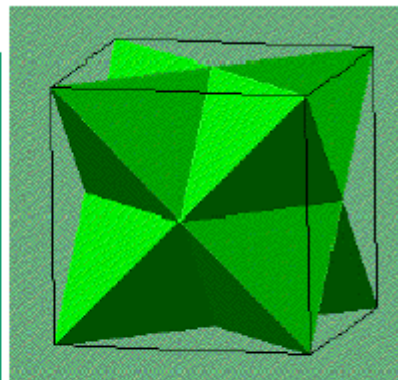
La maille est cubique, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  constituent un réseau CfC. Les ions  $\text{F}^-$  occupent les 8 sites tétraédriques (centres des cubes d'arête  $a/2$ )



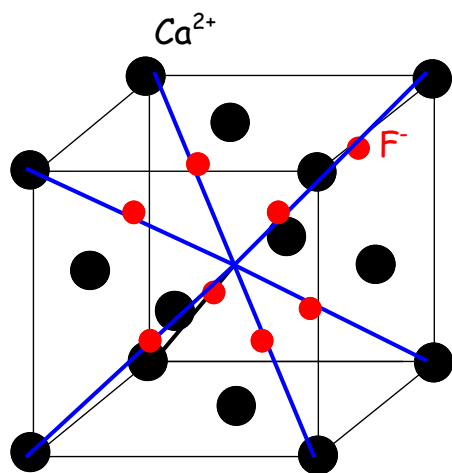
Fluorine maille A



Projection



Tétraèdres  $\text{FCa}_4$



### 2. Coordonnées réduites

$\text{Ca}^{2+}$  :  $(0, 0, 0)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$ ;  $(0, 1/2, 1/2)$

$\text{F}^-$  :  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ;  $(3/4, 3/4, 1/4)$ ;  $(1/4, 3/4, 1/4)$ ;  $(3/4, 1/4, 1/4)$ ;  
 $(1/4, 1/4, 3/4)$ ;  $(3/4, 3/4, 3/4)$ ;  $(1/4, 3/4, 3/4)$ ;  $(3/4, 1/4, 3/4)$ ;

Les ions  $\text{F}^-$  occupent les sites tétraédriques, donc de coordinence 4. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont de coordinence 8.





### 3. Motif cristallin, masse volumique et compacité

$\text{Ca}^{2+}$  : Réseau CFC, donc  $4\text{Ca}^{2+}$

$\text{F}^-$  : 8 atomes à l'intérieur, chacun comptant pour 1, donc 8 atomes

Nous avons alors 4  $\text{CaF}_2$  par maille

Masse volumique  $\rho = \frac{Z \cdot M}{\eta \cdot V}$

$Z$ =nombre de motif,  $M$ = masse molaire,  $\eta$ =nombre d'avogadro et  $V$ =volume de la maille

Compacité  $\sigma$ = volume occupé par les sphères/volume de la maille

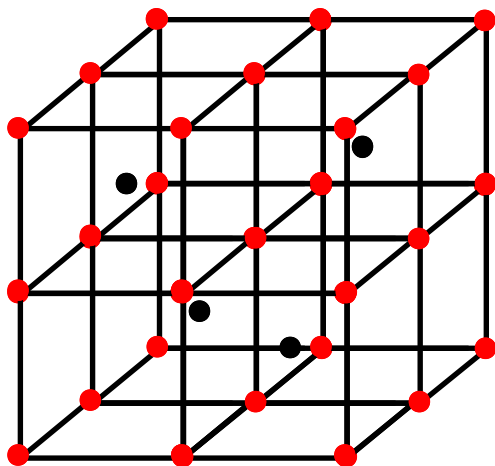
$$\sigma = \frac{Z \cdot \left(\frac{4}{3}\pi(r^+ + r^-)\right)^3}{V} \cdot 100$$

$Z$ = nombre de motif par maille

$V$ = volume de la maille

### 4. Condition de stabilité géométrique

Le domaine de stabilité du  $\text{CaF}_2$  n'est autre que celui du  $\text{CsCl}$ . Si on prend un ion  $\text{F}^-$  comme origine du réseau, en effectuant un changement de repère de  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , les ions  $\text{F}^-$  formeront un réseau cubique simple et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  occuperont la moitié des centres de ces cubes d'arête  $a/2$ .



La structure  $\text{CaF}_2$  n'est autre qu'une structure  $\text{CsCl}$ , mais la charge du cation est double de la charge de l'anion. Nous pouvons donc superposer des mailles cubiques simples de  $\text{F}^-$ , dont seulement le centre  $1/2$  occupé par un ion de  $\text{Ca}^{2+}$

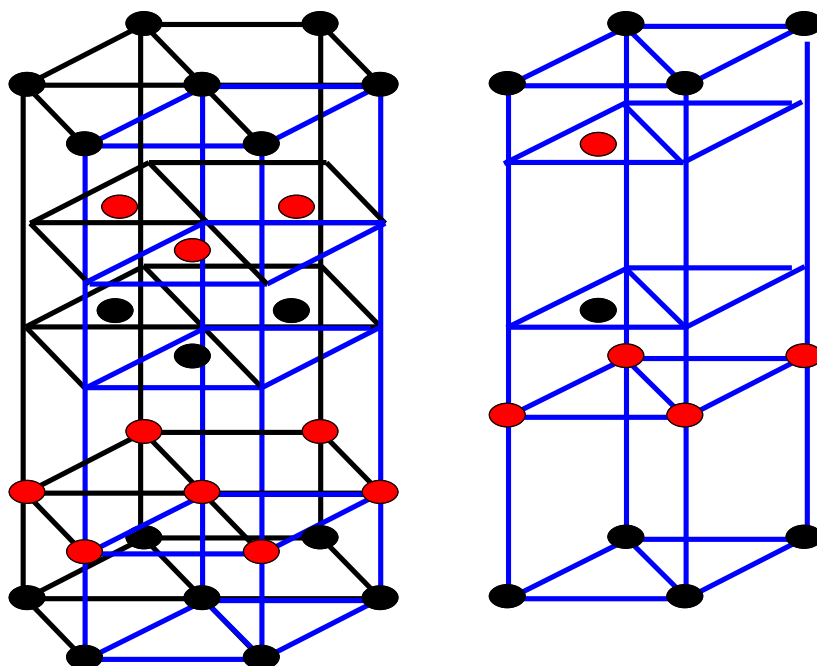




## II.5. Structure de type ZnS Wurtzite

### 1. Description de la structure

La maille est hexagonale: les ions  $S^{2-}$  et  $Zn^{2+}$  constituent un réseau H.C. La maille ZnS est le résultat de l'interpénétration des deux réseaux sur l'axe c. L'interpénétration se fait au  $3/8$  sur l'axe c



Cette maille peut être décomposée en trois parties, considérées comme des pseudo-mailles

### 2. Coordonnées réduites

$S^{2-}$  : (0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2)

$Zn^{2+}$  : (0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8)

### 3. Motif cristallin, masse volumique et compacité

$S^{2-}$  : les atomes aux sommets (12 atomes) comptent pour 1/6 (angle  $2\pi/3$ )

Les atomes aux centres des faces (2 atomes) comptent pour 1/2

Les atomes aux centres de la maille comptent pour 1

Donc  $12 \cdot 1/6 + 2 \cdot 1/2 + 3 = 6$

$Zn^{2+}$  : les atomes aux 3/8 sur l'axe c (6 atomes) comptent pour 1/3

Les atomes à l'intérieur de la maille (3+1) comptent pour 1



Nous avons alors 6 molécules de ZnS par maille

Masse volumique  $\rho = \frac{Z \cdot M}{\eta \cdot V}$

Z=nombre de motif, M= masse molaire,  $\eta$ =nombre d'avogadro et V=volume de la maille

$$V = a^2 \cdot c \sin 2\pi/3 = a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3}/2$$

Compacité  $\sigma$  = volume occupé par les sphères/volume de la maille

$$\sigma = \frac{Z \cdot (4/3)\pi(r^+ + r^-)}{V} \cdot 100$$

Z= nombre de motif par maille

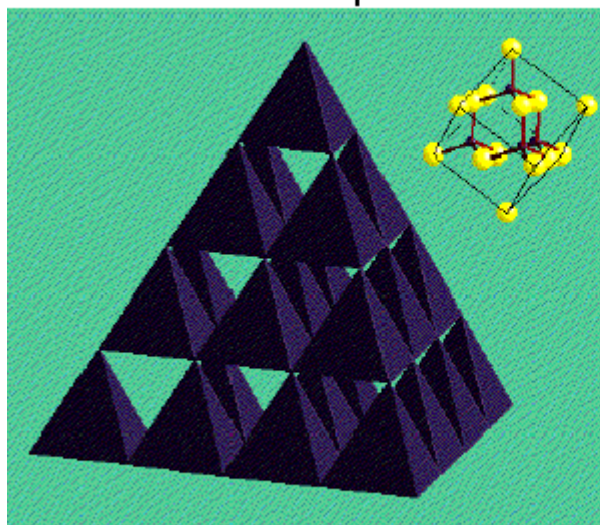
V= volume de la maille

#### 4. Condition de stabilité géométrique

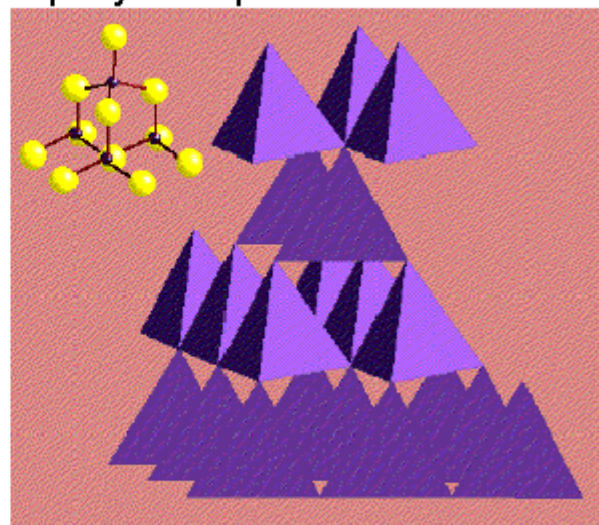
Cette partie sera traitée en détail dans les solides métalliques

Dans la structure ZnS Wurtzite, les ions  $Z^{2+}$  occupent aussi les sites tétraédriques, mais leurs disposition diffère de la leur dans le ZnS blende

#### Représentations polyédriques



ZnS Blende



ZnS Wurtzite